



TITLE:

ガラス転移とモード結合理論 : 最近の発展と課題

AUTHOR(S):

宮崎, 州正

CITATION:

宮崎, 州正. ガラス転移とモード結合理論 : 最近の発展と課題. 物性研究 2007, 88(5): 621-720

ISSUE DATE:

2007-08-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/110874>

RIGHT:

ガラス転移とモード結合理論¹

— 最近の発展と課題 —

高知工科大学 総合研究所 宮崎 州正²

(2007 年 4 月 18 日受理)

モード結合理論 (mode coupling theory, MCT) が、ガラス転移の微視的理論として登場してから 20 年以上経つ。MCT は、ガラス転移点近傍の過冷却液体のダイナミクスを、定量的に説明できる唯一の理論として注目を集めたが、実際のガラス転移点よりかなり高温で破綻するなど、深刻な欠点も早くから指摘されている。MCT がガラス転移の本質の全てを捉えることはできないことは、はっきりしている。それにもかかわらず、MCT は、様々な新しい現象を実験に先駆けて予言し続けており、現在でもガラス転移研究において重要な役割を果たしている。MCT の導出で使われる近似の荒唐無稽さを知る者は、数多ある欠点に幻滅するよりも、むしろ MCT が大きな成功を収めた事実に驚倒する。その成功や手法を解説した論文は多いが、限界や欠点を強調したものはあまりないようである。本稿の目的は、MCT の成功例や問題点を整理し検証すること、そして、筆者の関わった研究を中心に最新の研究成果を紹介しつつ、MCT の今後の発展の可能性を占うことである。本稿では、多くの未解決の問題について論じている。読者諸氏の意見を頂き、それらの問題の解決の糸口を見つけてくれることができれば幸いである。

目 次

1	はじめに	622
1.1	ガラス転移とは何か	623
1.2	ガラス転移と動的不均一性	628
1.3	様々なガラス転移理論とモード結合理論	629
1.4	本稿の構成	630
2	モード結合理論とは何か	631
2.1	モード結合理論の教科書的導出	634

¹本稿は、編集部の方から特にお願ひして執筆していただいた記事である。

²E-mail: miyazaki.kunimasa@kochi-tech.ac.jp

2.1.1	射影演算子の方法	634
2.1.2	非線形ランジュバン方程式の方法	637
2.2	モード結合理論ができること・できないこと	642
2.2.1	モード結合理論が予想する過冷却液体のダイナミクス	643
2.2.2	モード結合理論の欠点	648
2.2.3	細いロッド系のガラス転移	652
3	モード結合理論の最近の発展	656
3.1	モード結合理論と動的相関長	657
3.2	シア流中のガラス転移	664
3.3	多原子分子や高分子	671
3.4	引力ガラス	672
3.5	コロイドゲルとガラス転移	674
3.5.1	相分離とゲル化	674
3.5.2	低密度領域でのゲル化	677
3.6	サイズ比が大きい2成分系	680
3.7	多孔質中の過冷却液体	682
3.8	モード結合理論を超える試み	683
4	モード結合理論を場の理論に載せる試み	688
4.1	ランジュバン方程式の構造と種類	690
4.2	MSRの方法	692
4.3	モード結合理論と揺動散逸定理	696
4.4	Biroliらの方法と金-川崎による改善	700
5	おわりに	703
	付録 A 式 (2.1.16) の導出	704
	付録 B 式 (3.1.5) の数値解析法	705

1 はじめに

ガラスは人類最古の人工材料であり、金属に次いで最も生活になじみが深い物質である。ガラスを作る方法は、6千年以上前から知られている。しかし、なぜ、そして、どのようにガラスができるのかは未だによく判っておらず、現在の物性物理学に残された最大の疑問の一つと言われている [1]。液体を融点以下に急冷すると、結晶化をし損なって過冷却液体となる。さらに温度を下げていくと、過冷却液体の粘性は劇的に増加し、やがてアモ

ルファス状に凍結する。これがガラス転移と呼ばれる現象である [2-4]。温度の代わりに、圧力や密度を大きくしても同様の転移が起こる。ガラス転移は、直感的には、液体中の分子が温度低下や密度増加によって運動しにくくなり、結晶の秩序構造を見つける前に (核生成する前に)、交通渋滞を起こしてしまう現象である。しかし、これを物理的に正確に理解しようとする、と、たちまち難しくなる。そもそも、ガラス転移の定義すら判然としていないのである。

1.1 ガラス転移とは何か

まず、ガラス転移点 (T_g) とは何か。 T_g には、観測の方法の違いによって 2 種類の定義がある。

1 つは、系の巨視的なダイナミクスの測定から定義する方法である。それによると、「過冷却液体の粘性係数が 10^{13} poise に達したときの温度」を T_g と呼ぶ。図 1.1(a) は、何種類かの典型的な過冷却液体の粘性係数の温度依存性をプロットしたものである。 T_g/T を横軸に取り、縦軸に粘性係数を対数で表したこの図は、Angell プロットと呼ばれている [5]。粘性係数が低温で発散的に増大していることがわかる。 T_g は、通常の粘度計で粘性係数を測定できなくなる温度、として人為的に定義されているのである。一般に、粘性係数は系の緩和時間に比例するから、 T_g は同時に、観測時間が緩和時間を追い抜いてしまい、測定が不可能となる温度、ということもできる。

さて、図 1.1(a) を見ると、 SiO_2 (シリカ) などと比較的よく直線に乗っている、つまりアレニウスの振舞いをしていることがわかる。一方、OTP (オルソターフェニル) などの低分子液体では、非常に強い非アレニウスの振舞いをしていることがわかる。これらの振舞いは、Vogel-Fucher (VF) 則と呼ばれる経験則、

$$\eta = \eta_0 \exp \left[\frac{B}{T - T_0} \right] \quad (1.1.1)$$

を用いてフィットすることが多い。ここで、 B や T_0 ($< T_g$) はフィッティングパラメータである。シリカでは $T_0 \ll T_g$ であるのに対して、OTP は T_g と T_0 は近い値を取る。 T_0 と T_g の差の指標 $K \approx 1/(1 - T_0/T_g)$ は、アレニウスの振舞いからのずれを表すパラメータで、ガラスの「脆さ」 (fragility) と呼ばれている [5]³。シリカは fragility の小さい「強

³ 正確には、 K は図 1.1(a) において、 $\log_{10} \eta$ の T_g での傾き; $K = -T_g d \log_{10} \eta(T) / dT|_{T=T_g}$ で定義され

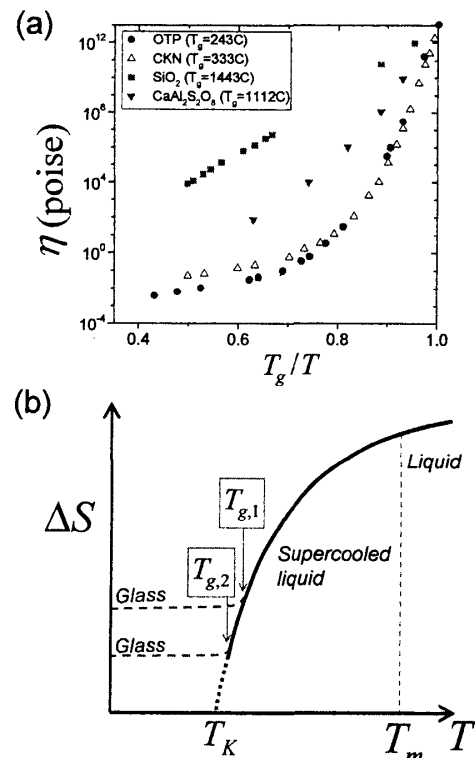


図 1.1: (a) ガラス化しやすい様々な過冷却液体の粘度の温度依存性。(文献 [5] より) (b) 液体と結晶のエントロピーの差 $\Delta S = S_{\text{liquid}} - S_{\text{crystal}}$ の、温度依存性の概念図。

いガラス」であり、OTP は逆に「脆いガラス」である⁴。VF 則は、粘性係数が T_0 において発散することを表している。このことは、 T_g 以下のある温度 T_0 で、何らかの「相転移」が存在する可能性を示唆している。

ガラス転移点のもう 1 つの定義は、系の熱測定から定めるものである。それによると、「比熱に異常が現れる温度」を、 T_g と呼んでいる。図 1.1(b) は、液体と結晶状態のエントロピーの差、 $\Delta S = S_{\text{liquid}} - S_{\text{crystal}}$ の温度依存性の概念図である。高温の液体を急冷すると、本来、融点 T_m での結晶化に伴い、 ΔS は 0 へと不連続に変化するべきところであるが、核生成する機会を逸した系の ΔS は、 T_m 以下でも連続的な変化をする。この過冷却状態のエントロピーは、温度低下とともに減少する。同時に分子運動の緩和は遅くなっていく。すると、ある温度で緩和時間が観測の時間スケールを追い抜いてしまう。この温度以下では、観測の時間スケールで過冷却液体の分子運動が凍結しているように見える。そのため、その温度を境にして、見かけ上、エントロピーの減少が突然鈍り始め、固相のような温度依存性を示すようになる。また、その傾きである比熱 $c_p = T(\partial S / \partial T)_p$ は、急激にジャンプする。この温度を T_g と定義する。多くの過冷却液体では、この T_g と、先に粘性係数で定義した T_g はほぼ等しい [5]。粘性係数は緩和時間に比例するので、これは驚くべきことではない。この比熱の跳びによる T_g の定義もまた曖昧で、観測の時間スケールに依存して変化してしまう。実際、急冷速度を遅くすると T_g は減少する (図 1.1(b) の $T_{g,1}$ と $T_{g,2}$)。

では、急冷速度を遅くしていった極限には何があるのだろうか。この図から想像すると、 ΔS はそのまま下がっていき、もし何も起こらなければ、ある温度 T_K で $\Delta S < 0$ となる、つまり無秩序相である液体のエントロピーが、結晶のエントロピーよりも小さくなる、という奇妙なことが起こる [6]。これが、いわゆる Kauzmann のパラドクス、またはエントロピー危機と呼ばれる問題である⁵。 T_K は Kauzmann 温度と呼ばれている。 T_K は、式 (1.1.1) で定義した T_0 の値に近いことが多く、この温度で何が起きているのかを理解することが、ガラス転移の根源的な問題である。

以上が、ガラス転移点の定義である。最初に述べたように、ガラス転移は分子の交通渋滞である。つまり分子間距離程度の長さのスケールに起源を持つ現象である。従って、ガラス転移を理解するためには、微視的なスケールでのダイナミクスをつぶさに観測しなくてはならない。この目的のためによく調べられている量は、微視的な物理量に対する時間相関関数である。分子間距離程度のスケールでも保存する物理量は密度場であるから、そ

る。式 (1.1.1) で、 η_0 として、典型的な液体の粘度 10^{-2} Poise を選ぶと、 $K = 15T_g / (T_g - T_0)$ と表される。

⁴この「脆さ」という言葉は、ガラスの力学的な硬さとは何の関係もない。 T_g 付近での自由エネルギーランドスケープ (free energy landscape, FEL) の形状の、温度に対する敏感さを形容する言葉として導入されたい。

⁵厳密には、液体状態のエントロピーが、有限温度で結晶状態のそれよりも低くなること自体は、熱力学的には問題はない。むしろ、温度 $T = 0$ の極限で熱力学第 3 法則 $S = 0$ を満たすために、温度低下とともに、エントロピーがどこかで減少を止めて増大に転じなくてはならない、という異常さが問題なのである [2]。

の相関関数を調べるのが適当である。単原子分子の場合であれば、密度場は、

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i(t)) \quad (1.1.2)$$

で定義される。ここで、 N は分子の個数、 $\mathbf{R}_i(t)$ は時刻 t における分子の重心座標である。特に中性子散乱や光散乱実験、シミュレーションで調べられるのは、これをフーリエ変換して波数 (\mathbf{k}) 表示にした密度、 $\rho_{\mathbf{k}}(t) = \sum_{i=1}^N e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i(t)}$ の相関関数である中間散乱関数 (intermediate scattering function)、

$$F(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{N} \langle \delta \rho_{\mathbf{k}}(t) \delta \rho_{\mathbf{k}}^*(0) \rangle \quad (1.1.3)$$

である。ここで、 $\delta \rho_{\mathbf{k}} = \rho_{\mathbf{k}} - \langle \rho_{\mathbf{k}} \rangle$ は密度揺らぎ、“*” は複素共役を表す。また、1 分子の密度場 $\rho_{s,\mathbf{k}}(t) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i(t)}$ に対する自己中間散乱関数 $F_s(\mathbf{k}, t) = \langle \delta \rho_{s,\mathbf{k}}(t) \delta \rho_{s,\mathbf{k}}^*(0) \rangle$ もよく調べられる量である。

図 1.2(a) に、ガラス転移点近傍での $F_s(k, t)$ の典型的な振舞いを示した。Lennard-Jones (LJ) ポテンシャルで相互作用する 2 成分液体 (Kob-Andersen 2 成分液体 (KA-LJ 液体) と呼ばれる) [7] に対して、Brownian Dynamics (BD) シミュレーションを用いて計算した結果である。これは、分子運動がランジュバン方程式に従うことを意味しているが、通常のニュートン方程式に従っているとして、MD シミュレーションを行っても結果は基本的に同じである。スローダイナミクスに関する限り、分子の運動法則の微視的詳細は重要ではない [8]。 $F_s(k, t)$ は高温では指数関数的な振舞いを示すが、温度が低くなるに従って緩和が急激に遅くなることがわかる。 $F(k, t)$ の振舞いも、基本的に $F_s(k, t)$ と同じである。因みに、このシミュレーションで調べた最低温度は、ガラス転移温度 T_g に比べて、恐らく 20% 程度高温であろう。より低温では、緩和時間が爆発的に増大するため、現在の計算機では計算できないのである。図 1.2(b) には、図 1.2(a) に対応した温度における、静的構造因子 $S(k) = N^{-1} \langle |\delta \rho_{\mathbf{k}}(0)|^2 \rangle = F(k, t=0)$ をプロットした。これは、動径分布関数 $g(r)$ とフーリエ変換で関係付けられており、分子の空間配置の情報を表している関数である。この図からわかるように、液体分子の空間配置構造を反映して、 $S(k)$ は $k_{\max} \approx 2\pi/\sigma$ に高いピークを持つ。 σ は分子の直径である。図 1.2(a) の

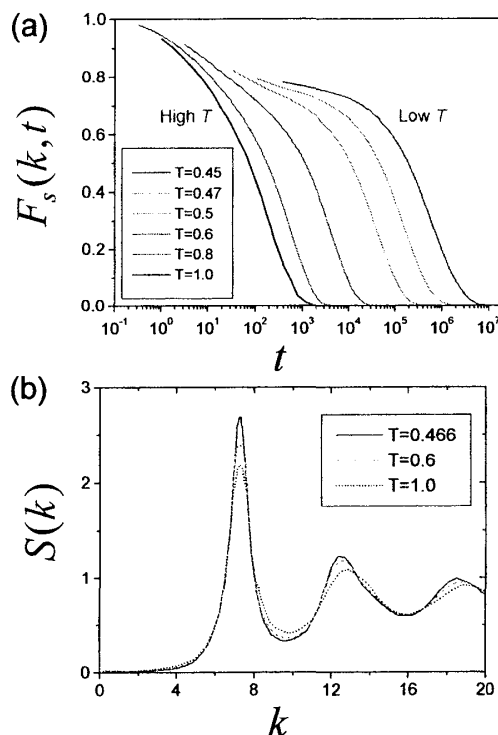


図 1.2: (a) BD シミュレーションで得られた、KA-LJ 液体の $F_s(k, t)$ の時間依存性。温度や時間の単位は、通常の LJ 単位を用いている。温度が $T = 1.0$ 以下になると、ガラス系に特徴的なプラトーが出現する。(b) 静的構造因子 $S(k)$ の波数依存性。(文献 [9] より) (a)、(b) とともに、2 成分中片方の成分に対する量をプロットした。

図 1.2(b) には、図 1.2(a) に対応した温度における、静的構造因子 $S(k) = N^{-1} \langle |\delta \rho_{\mathbf{k}}(0)|^2 \rangle = F(k, t=0)$ をプロットした。これは、動径分布関数 $g(r)$ とフーリエ変換で関係付けられており、分子の空間配置の情報を表している関数である。この図からわかるように、液体分子の空間配置構造を反映して、 $S(k)$ は $k_{\max} \approx 2\pi/\sigma$ に高いピークを持つ。 σ は分子の直径である。図 1.2(a) の

$F_s(k, t)$ において、波数は $k = k_{\max}$ に選んである。それ以外の波数でも、基本的な振舞いは同じであるが、より大きな波数領域では分子振動や速い緩和が、より小さい波数では拡散的な緩和が、全体をマスクしてしまう傾向が強くなり、ガラス特有のスローダイナミクスを観測するのには適さない。興味深いことに、高温 ($T = 1.0$) から低温 ($T = 0.45$) にかけてダイナミクスが劇的に変化しているにもかかわらず、 $S(k)$ はピークの高さが連続的にわずかに変化するだけで、特に異常が見られない。ガラス転移は、感受率などの静的な物理量に異常が現れる通常の平衡相転移とは、全く異なるのである。さて、 $F_s(k, t)$ に代表される時間相関関数の特徴は、長時間に涉って台地状のプラトーが現れ、緩和が2段階になっている点である。このプラトーは、1つの分子が、周囲の分子の囲まれて捕らえられてしまい、身動きできなくなるために現れる。この効果は、鳥籠 (cage) 効果と呼ばれている。プラトーが現れる時間領域はベータ緩和領域と呼ばれており、代数的な遅い緩和を示すことがわかっている。十分な時間が経てば、鳥籠を形成している分子達は配置換えを起こすので、分子は鳥籠から逃げ出すことができる。これがプラトーからゼロへの緩和を表しており、アルファ緩和 (構造緩和) 領域と呼ばれている。アルファ緩和領域における振舞いは、引き伸ばされた指数関数、いわゆる Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) 型関数

$$F_s(k, t) \propto \exp \left[-(t/\tau_\alpha)^\beta \right] \quad (1.1.4)$$

でよく記述できる。 τ_α はアルファ緩和 (構造緩和) 時間と呼ばれる。 β は1より小さい指数で KWW 指数と言う⁶。図 1.2(a) や式 (1.1.4) に見られる緩和の特徴は、 $F_s(k, t)$ だけでなく、様々な物理量の時間相関関数や応答関数に対しても観測されており、ガラス転移点近傍での、普遍的なダイナミクスを表していると言ってよい。

ガラス転移に関係する普遍的な現象は、これだけではない。ここでは詳しく取り上げないが、多くの系に共通して観測される、ガラス特有のダイナミクスはいくつもある。例えば、THz 程度の周波数帯に現れる集団励起現象 (ボゾンピーク) [10] や、 T_g 以下の温度で観測される非平衡緩和過程 (エージング) [11]、そして、多原子分子あるいは高分子ガラスで、アルファ緩和時間より短い時間領域に現れる、アレニウスの緩和 (Johari-Goldstein 過程) [12]⁷、などである。また、ガラス転移を起こすのは、普通の分子性液体だけではない。金属液体や高分子溶液、コロイド分散系においても観測される。他にも、泡やペースト、粉体 [13]、さらには細胞のような不均質系 [14] においても、ガラス転移に共通して見られるスローダイナミクスや運動の凍結が観測されている。

以上、ガラス転移の定義と特徴を、巨視的、熱力学的、そして微視的な視点から述べた。ではガラス転移の正体は何であろうか。 T_g より低温のどこかで、真の相転移が存在するのだろうか。この疑問に対して、いささか乱暴であるが、大きく分けて以下の3つの答えが考えられる。

⁶ この β という記号は、前述のベータ緩和領域とは何ら関係はない。後述の Johari-Goldstein 過程もベータ緩和と呼ばれることがあるが、やはり別物である。ガラス転移研究においては、紛らわしい記号がいくつもあるので注意が必要である。

⁷ 「遅いベータ過程」と呼ばれることもある。

(a) ガラス転移は見かけ上の転移に過ぎない 真の相転移は存在しない、という考え方である [6]。この考えによれば、ガラス転移は、過冷却液体の緩和時間が、実験の観測の時間スケールを超える現象に過ぎず、十分に長時間 (恐らく数千年の時間スケール) で観測すれば、系は必ず位相空間上で結晶構造を見つけ出し、核生成すると考える。

(b) ガラス転移は熱力学的な平衡相転移である ある有限の温度 (それが T_K である) で何らかの平衡相転移が起こり、そこで ΔS が特異点を持てば、Kauzmann パラドクスは回避される。この転移は、理想ガラス転移と呼ばれている。では、それは 2 次相転移か、それとも何らかの新しい相転移か。また転移点で何の対称性が破れるのか。例えば、スピングラス転移との類推から [15–19]、この考え方に沿った、レプリカ法を用いた微視的な定式化もあるが [17]、決着はついていない。もしガラス転移が平衡相転移だとすると、転移に伴う熱力学的異常と実際に観測されるスローダイナミクスは、どのように関係しているのか。Adam と Gibbs は、転移点近傍では、分子はクラスター状にまとまって運動すると考え、そのような協調的な揺らぎを「協調的再配置領域」(cooperatively rearranging region, CRR) と名付けた [20]。彼らは、遷移確率の簡単な計算から、この CRR の配置エントロピー $s_c(T)$ とアルファ緩和時間は、

$$\tau_\alpha \propto \exp[A/s_c(T)] \quad (1.1.5)$$

で関係付けられるとした。この CRR は、温度の低下とともに大きくなっていき、それに対応して $s_c(T)$ は小さくなる。 $s_c(T)$ が ΔS に等しいと仮定すると、 $s_c(T) = 0$ となる点 T_K が理想ガラス転移点となる。さらに、 $T > T_K$ で $s_c(T) \approx A'(T - T_K)$ と展開すれば、上式は、($\eta \propto \tau_\alpha$ であるから) 式 (1.1.1) の VF 則となる。また、この CRR の位相空間上の運動は、多谷構造をもった (自由) エネルギーランドスケープ上における、エネルギーの極小点 (これを inherent structure と呼ぶ) の間の遍歴と捉えることもできる。 $s_c(T)$ は、そのエネルギー極小点の数の対数と解釈できる [21–23]。 $s_c(T_K) = 0$ となることは、自由エネルギー面の一番低い極小点の一つに系が落ち込むことに対応している。最近、分子性液体のミニマルモデルとも言うべき剛体球液体に対して、この ΔS のシミュレーションが行われたが、どのように密度を増やしても、結晶状態以外に、 $\Delta S = 0$ となることはないらしいことが報告されている [24]。Adam-Gibbs 理論は美しい現象論であるが、まだ現実のガラス転移との対応はわかっていないのである。

(c) ガラス転移は純粋な動的転移である ガラス転移を、熱力学的異常を伴わない、純粋に動力学的な非平衡相転移とする考え方である。分子配置や熱関数は重要ではなく、位相空間上における分子の軌道のトポロジーや時間発展のルールが、ガラス転移点近傍のスローダイナミクスを支配していると考ええる。動力学だけで、どこまでガラ

ス転移の特徴を捉えることができるだろうか。Fredrickson と Andersen は、熱力学的には特異性を持たないが、物理量の時間発展のルールに一種のフラストレーションを取り入れたスピン模型を考案した。そして、その模型が有限温度でガラス的な振舞いをすることを示した [25]⁸。この抽象化された数理模型は、動力的拘束模型 (kinetically constrained model, KCM) と呼ばれている。最近はスピン模型に限らず、格子気体など様々な KCM が提案され、活発に研究されている [26]。KCM における格子上の一点は、1 分子を表現しているのではなく、一種の粗視化された物理量と解釈すべきであるが、それが、現実の過冷却液体のどの物理量に、どのように関係しているのかはまだよくわかっていない [27]。

1.2 ガラス転移と動的不均一性

以上、ガラス転移の本質については、何一つわかっていないことが、理解いただけたことと思う。ガラス転移が熱平衡相転移であろうとなかろうと、現実には観測されるのは、非平衡現象である。 T_g 付近で大きな異常を示す比熱は、熱力学量であるが、その異常は観測時間により変化するので、厳密な意味では熱平衡量とは言えない。そのためガラス転移を理解するためには、必然的にダイナミクスに真正面から取り組む必要がある。繰り返しになるが、平衡相転移があるとすれば T_K より高温で、相転移の兆しとなるような臨界異常が、揺らぎの空間相関や比熱などの静的な物理量⁹に現れそうなものであるが、現在のところ、それは見つかっていない [18, 29, 30]。にもかかわらず、ダイナミクスのスローダウンは、 T_K よりかなり高温から現れている。このスローダウンを引き起こしているのは、協同現象であることは間違いない。ならば、協同現象を特徴付ける長距離相関がある筈である。それを記述する秩序変数はどこに隠れているのだろう。この疑問の解決の糸口が見つかったのは、ようやく 1990 年後半に入ってからである。このころ実験 [31, 32] とシミュレーション [33–37] によって、ガラス転移点近傍では、分子がまとまって早く動く領域と、遅く動く領域が存在し、それらが空間的に不均一に分布していることが明らかになったのである [38](図 1.3)。「動的不均一性」(dynamical heterogeneity) と呼ばれるこの概念こそ協同現象の実体であり、ガラス転移の鍵を握っているという期待が生まれ、現在のガラス転移研究の中心的話題となっている。通常の 2 次

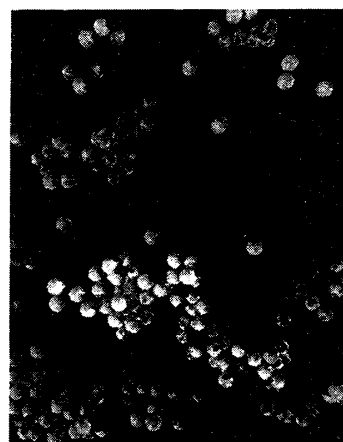


図 1.3: 実験が捉えた動的不均一性 [31]。ガラス転移点近傍におけるコロイド分散系において、早く動くコロイド粒子を大きい丸で、遅い粒子を小さい丸で表示した。早く動く粒子がクラスター状に纏まっていることがわかる。(ハーバード大学の D. A. Weitz グループのホームページより)

⁸有限のガラス転移温度がある、という意味ではない。この模型に関する限り、完全な運動の凍結は $T > 0$ では起こらない。

⁹正確に言うと、アンサンブル平均を取った熱平衡量という意味である。最近、全ての分子の空間配置とダイナミクスと関係付けようと試みる研究がいくつかあり、大きな話題となっている [28]。

相転移では、臨界揺らぎが空間上で非一様に分布している。動的不均一性の存在は、ガラス転移においては、軌道の揺らぎが時空間上で非一様に分布していることを意味している。これは、通常の相転移において、自由エネルギーが果たす役割を、ガラス転移においては、時空間上の「自由エネルギー」とも言うべき、作用積分が果たす可能性を示唆している。実際、そのような視点から、KCM 模型に対して時空間上の熱力学を議論した研究もある [39]。

1.3 様々なガラス転移理論とモード結合理論

ガラス転移を説明する理論的な試みも、星の数ほどある。いくつか例を挙げよう。上記の Adam-Gibbs 理論やレプリカ法、KCM の他にも、分子が動くことが許される体積をダイナミクスに関係付ける自由体積理論 [40]、自由エネルギーの密度汎関数理論による定式化 [41]、ガラス転移をエネルギーランドスケープ上の確率過程として扱うトラッピングモデル [42,43]、複数の秩序変数を導入した現象論 [44]、系のフラストレーションを秩序変数として導入した理論 [45]、動的不均一性の正体を空間的にランダムな一次相転移とみなした現象論 [16,46]、ガラス転移的な振舞いを示す模型の数理解造を調べる試み [47]、そして本稿の主題である、モード結合理論 (mode coupling theory, MCT) などがある [48,49]。

この中で MCT は、ガラス転移点近傍のスローダイナミクスを第一原理的に扱うことができる唯一の理論である。ここで、「第一原理的」とは、一切のパラメータを外部から与えずに、定量的にダイナミクスを記述できる、という意味である。MCT でインプットとして使われるのは、温度と密度、そして $S(k)$ のような分子配置の情報のみである。MCT は、図 1.2(a) に示したような相関関数の振舞いを、図 1.2(b) のような静的な情報だけを使って、見事に説明することができる。そのため、MCT は、ガラス転移研究者の間で、一躍注目を集めることとなった。しかし、MCT の深刻な欠点も早くから指摘されている。MCT は、ある温度 T_c で、相関関数の緩和時間が発散することを予測してしまうのだ。しかも、多くの系で、 T_c は実際のガラス転移点 T_g よりも高い。この温度の前後で、 $S(k)$ は、図 1.2(b) のように、連続的にしか変化しない。このことから、MCT が記述する緩和時間の発散は、純粋な動的転移であると考えられている。しかし、これを以って、MCT が先に述べたガラス転移のシナリオの (c) を支持している、と考えるのは早計である。MCT が記述する動的転移は、現実のガラス転移ではなく、理論の不完全さに起因する言わば偽物の転移である。 T_c と T_g の中間の温度領域では、MCT では考慮されていない、自由エネルギーランドスケープ上の活性化過程が、ダイナミクスの主要な機構になると信じられている。では、MCT は、ガラス転移の本質の理解には役に立たない理論だろうか。確かに現在の形のままで、MCT がガラス転移の全貌を明らかにすることは、まずないだろう [50]。しかし、出発点としては悪くない理論であるように思われる。MCT は、スピングラスの平均場模型の一種である、 $p = 3$ スピン模型に対する動的方程式と数学的に等価であることから、ガラス転移の「平均場理論」と呼ばれている [15,16,51]。この「平均場理論」が、

ガラス転移で果たす役割は何か。そして、根本的な改善と発展を将来、期待することはできるだろうか。この疑問に答えるためには、その誕生から 20 年以上を経ていささか手垢にまみれている MCT を、ゼロから見直してみる必要がある。本稿では、MCT の導出や最近の発展、そして欠点とその克服の可能性などを議論していく。

1.4 本稿の構成

本稿の構成をここで纏めておこう。次章では、MCT を紹介した後、代表的な 2 つの MCT の導出方法の概略を述べる。さらに、MCT が予想する様々なダイナミクスと、実験・シミュレーションとの比較を行い、その成功と限界について考察する。MCT が原理的に扱うことができない、細いロッド状分子から成る液体についても、ここで議論する。第 3 章では、MCT の最近の発展を、筆者の研究を中心に紹介する。ここで論じる話

題は、MCT の原理的な進展と、応用的な発展の 2 種類ある。前者は、MCT を一般化して動的不均一性を定量化する理論や、MCT に使われる近似を系統的に取り扱い、MCT そのものを乗り越える試みなどである。後者は、MCT が応用された、あるいは応用されるであろう、ガラス転移を取り巻く周辺的话题を指す。具体的には、シア流中のガラス転移や、ゲル化現象、ランダム媒質中でのガラス転移などである。未完成の研究や、今後の研究課題も、第 3 章で紹介する。第 4 章で、MCT をより系統的な近似理論の枠組みの中で捉える試みとして、場の理論による定式化の可能性について議論する。これも未完成の問題である。最後の第 5 章で、今後の展望について短くまとめた。図 1.4 は、本稿で紹介する研究の位置付けを、横軸に MCT の応用的な側面、縦軸に MCT の原理的な側面を取り、模式的に描いたものである。

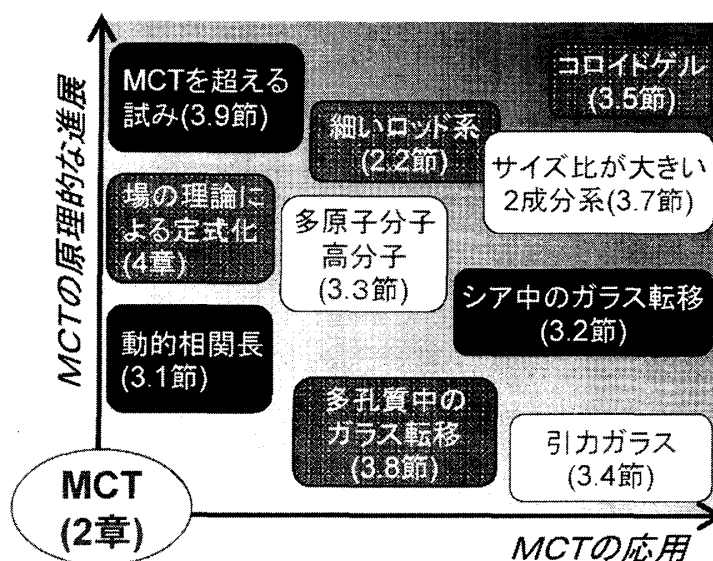


図 1.4: 本稿の構成の模式図。横軸に MCT の応用的な側面、縦軸に MCT の原理的な進展の度合いを取り、本稿で紹介する話題を並べた。白抜き文字の項目は、筆者が関わった研究を、網掛けの項目は、筆者が部分的に関わっているが未完成の問題を、それ以外の項目は、筆者は関わっていないが、本稿で紹介した問題を表す。

2 モード結合理論とは何か

モード結合理論 (MCT) は、 $F(k, t)$ のような 2 体の時間相関関数に対する、記憶を含んだ非線形方程式である。1 成分の単原子分子系に対する MCT は、以下の式で与えられる。

$$\frac{\partial^2 F(k, t)}{\partial t^2} + \Gamma_k \frac{\partial F(k, t)}{\partial t} + \Omega_k^2 F(k, t) = - \int_0^t dt' \Omega_k^2 M(k, t - t') \frac{\partial F(k, t')}{\partial t'} \quad (2.1)$$

ここで、左辺の $\Omega_k = \sqrt{k_B T k^2 / m S(k)}$ は音波の周波数 (m は分子の質量) である。 $\Gamma_k \partial F(k, t) / \partial t$ は、短い時間スケールにおける運動量緩和を表す減衰項である。 Γ_k は粘性係数に關係する輸送係数であるが、スローダイナミクスの本質には影響を及ぼさないで、ここでは特に具体的な形は与えない。これら左辺の 2 つの項は、密度場の音波の減衰振動を表している。右辺が、ガラス転移に特徴的な、強い多体相関の効果を記述する記憶項である。ここで、 $M(k, t)$ は記憶関数と呼ばれており、

$$M(k, t) = \frac{S(k)}{2\rho_0 k^2} \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} V_{\mathbf{k}}^2(\mathbf{q}, \mathbf{k} - \mathbf{q}) F(|\mathbf{k} - \mathbf{q}|, t) F(\mathbf{q}, t) \quad (2.2)$$

と書かれる。ここで、 $\rho_0 = N/V$ は系の数密度、

$$V_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) \equiv \rho_0 \left\{ \hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{q}_1 c(q_1) + \hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{q}_2 c(q_2) \right\} \quad (2.3)$$

はバーテックス関数と呼ばれる量である。 $\hat{\mathbf{k}} = \mathbf{k}/|\mathbf{k}|$ は単位波数ベクトル、 $c(k) \equiv \{1 - 1/S(k)\}/\rho_0$ は直接相関関数である [52]。この $V_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)$ は、異なる波長 (モード) 間の相互作用を表す結合定数であり、「モード結合」理論という名前はここに由来する。同様に、自己中間散乱関数 $F_s(k, t)$ に対する MCT は、以下の式で与えられる。

$$\frac{\partial^2 F_s(k, t)}{\partial t^2} + \Gamma_{s,k} \frac{\partial F_s(k, t)}{\partial t} + \Omega_{s,k}^2 F_s(k, t) = - \int_0^t dt' \Omega_{s,k}^2 M_s(k, t - t') \frac{\partial F_s(k, t')}{\partial t'} \quad (2.4)$$

ここで、 $\Gamma_{s,k}$ は短い時間スケールで定義される抵抗係数、 $\Omega_{s,k} = \sqrt{k_B T k^2 / m}$ は 1 粒子の振動周波数、

$$\begin{cases} M_s(k, t) = \frac{1}{\rho_0 k^2} \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} V_{s\mathbf{k}}^2(\mathbf{k} - \mathbf{q}) F_s(\mathbf{q}, t) F(|\mathbf{k} - \mathbf{q}|, t) \\ V_{s\mathbf{k}}(\mathbf{q}) = \hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{q} \rho_0 c(q) \end{cases} \quad (2.5)$$

が記憶関数である。

MCT は、コロイド分散系のガラス転移にも応用できる。液体とコロイド分散系の違いは、前者は、分子運動がニュートン方程式に従っているのに対して、後者では、コロイドのブラウン運動を記述する、ランジュバン方程式が支配方程式である点である。スローダイナミクスを扱う際には、この違いは重要ではない。MCT においてこの違いは、式 (2.1) の Γ_k において、液体の場合には、運動量が保存量であることを反映して $\Gamma_k \propto k^2$ ($k \rightarrow 0$) であるのに対し、コロイド分散系では、近似的にコロイド 1 粒子の Stokes 抵抗係数 ζ_0 を用いて、 $\Gamma_k \approx \zeta_0/m$ と書くことができる点である。さらに、コロイド分散系では運動量

の緩和は速いので、overdamp の極限を取ることにより、式 (2.1) の第 1 項は落ちる。従って、コロイド分散系に対する MCT は以下の式になる。

$$\begin{cases} \frac{\partial F(k, t)}{\partial t} = -\frac{D_0 k^2}{S(k)} \left\{ F(k, t) + \int_0^t dt' M(k, t-t') \frac{\partial F(k, t')}{\partial t'} \right\} \\ \frac{\partial F_s(k, t)}{\partial t} = -D_0 k^2 \left\{ F_s(k, t) + \int_0^t dt' M_s(k, t-t') \frac{\partial F_s(k, t')}{\partial t'} \right\} \end{cases} \quad (2.6)$$

ここで、 $D_0 = k_B T / \zeta_0$ はコロイド 1 粒子の拡散係数である。

さて、1984 年の Götze らの研究が、MCT がガラス転移に応用された最初であろう [48]。ガラス転移の MCT が、現在の形に纏まるまでには、非平衡統計物理学の発展と歩調を合わせた長い歴史がある [53]。もともと、MCT は動的臨界現象や乱流の長距離相関を説明するために導入された理論である [54, 55]。基本的に臨界現象では、長時間長距離でのスケールが重要であるから、微視的なスケールについては粗視化した流体力学的記述が有効である。その流体力学的方程式は、秩序変数や流速場といった、ゆっくりと動く変数によって記述される非線形方程式である。MCT は、長距離相関の原因となる非線形項を、実効方程式に繰り込む処方箋であった。

一方、1960 年代から、Boltzmann 方程式に始まる気体分子運動論を高密度気体へ系統的に拡張しようと試みられていた。その頃、熱力学量に対するビリアル展開のような通常の密度展開が、運動論では破綻することが知られていた [53, 56]。しばらくして、シミュレーションにより、高密度気体の時間相関関数の緩和が $t^{-3/2}$ のように代数的に振舞うことが発見された [57]。いわゆる long-time tail である。long-time tail の存在は、微視的な分子衝突の時間スケールと、巨視的な流体力学の時間スケールの間に、はっきりとした乖離がないことを意味しており、統計力学の深刻な問題として注目を集めた。

密度展開の破綻と long-time tail はいずれも、次々と起こる分子衝突の間に動的な相関があることが原因である [56] (図 2.1)。この相関は、一度衝突した分子の 1 組のペアが、巡り巡ってしばらくすると、再び衝突 (リング衝突) することによって生じている。そのことは、分子衝突によって誘起された運動量がなかなか減衰しないことを意味しており、その結果、単純な密度展開で見積もった場合に比べて、分子は動きやすくなる。Back flow とも呼ばれる、この効果が密度展開が破綻した原因である。これを運動論の言葉で書くと、輸送係数に運動量の相関関数の長距離相関が繰り込まれた形となる。その式が、輸送係数に現れる臨界異常を説明するために開発された MCT の表現と、同じであることから、気体運動論と MCT の手法が融合することとなった。

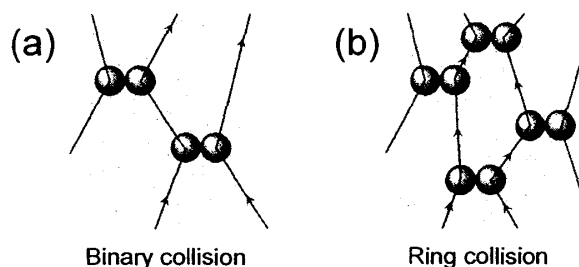


図 2.1: 希薄気体のダイナミクスは、(a) のように独立した 2 体衝突の足し合わせで記述できるが、密度が高くなると、(b) のようなリング衝突が重要になる。図では 1 組の分子のペアの「再会」までに、1 回の衝突しか描いていないが、実際にはいくつもの別の分子との衝突を繰り返しており、その時間発展は、プロパゲータである $F(k, t)$ で表される。

た場合に比べて、分子は動きやすくなる。Back flow とも呼ばれる、この効果が密度展開が破綻した原因である。これを運動論の言葉で書くと、輸送係数に運動量の相関関数の長距離相関が繰り込まれた形となる。その式が、輸送係数に現れる臨界異常を説明するために開発された MCT の表現と、同じであることから、気体運動論と MCT の手法が融合することとなった。

1970年代半ばには、さらに密度の大きい液体に対して、MCTを拡張する試みが現れた。液体では粘性が大きいために、運動量の長距離相関は弱まってしまう。また、高密度でのダイナミクスは、分子間距離程度の長さのスケールが重要であるが、そのスケールでは運動量は速く減衰してしまう。このような微視的な空間スケールでの唯一の保存量は密度場である。密度と運動量の2変数を巧みに取り入れた、液体に対するMCTは、70年代後半にSjögrenらによって定式化された[58,59]。これは、簡潔かつ現象の本質を良く捉えた美しい理論なので、ここに結果を紹介しよう。彼らが導出した、単原子分子液体の自己拡散係数 D に対する、セルフコンシステントな式は以下で与えられる[59]。

$$D = \frac{D_0}{1 + M_\rho} + M_t \quad (2.7)$$

ここで、 D_0 は短時間での自己拡散係数で、2体衝突を記述するEnskog理論から計算することができる[60,61]。 M_ρ と M_t はそれぞれ、密度モードと横運動量モードの寄与で、

$$\begin{cases} M_\rho \propto \int_0^\infty dt \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} V_{s0}^2(q) \{F_s(q, t) - F_s^{(0)}(q, t)\} F(q, t) \\ M_t \propto \int_0^\infty dt \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} V_t^2(q) \{F_s(q, t) - F_s^{(0)}(q, t)\} C_t(q, t) \end{cases} \quad (2.8)$$

で与えられる¹⁰。 $C_t(k, t)$ は横運動量相関関数、 $V_t(q)$ は密度と横運動量のモード結合を表すヴァーテクス関数である。ここに現れた相関関数は、液体の密度領域では、 $F_s(k, t) \approx \exp[-Dk^2t]$ 、 $F(k, t) \approx S(k) \exp[-Dk^2t/S(k)]$ 、 $C_t(k, t) \approx \exp[-\eta k^2t/\rho_0]$ と近似できる。また、 $F_s^{(0)}(k, t) \equiv \exp[-k_B T k^2 t^2 / 2m]$ は短時間における密度の自己中間散乱関数である。これは、MCTで長時間長波長の揺らぎを取り入れた際に、一緒に繰り込んでしまった、短時間短波長の揺らぎの寄与を差し引くために導入された、カットオフ関数である。式(2.7)で、密度がそれほど大きくなければ、右辺第2項の M_t が主要な寄与である。この被積分関数を波長について積分を実行した結果は、 $t^{-3/2}$ のように振舞い、long-time tailが現れる。さらにこれを時間積分した M_t は正であるから、拡散係数は D_0 よりも大きくなる。これがback flow効果である。密度が大きくなると、粘性の増加とともに M_t の寄与は小さくなる。一方、第1項の分母の密度モード M_ρ は大きくなり、これが拡散係数を大きく減少させる。式(2.7)を液体ルビジウムに対して数値解析をした結果と、シミュレーション結果の一致は驚くばかりである[59]。しかしながら、この一致は多分に人為的である。この式には、短時間のダイナミクスを記述する D_0 と、長時間のダイナミクスを記述するMCT項の2種類の寄与しか考慮されていない。そしてその2つの時間スケールを分け隔てるために、カットオフ関数(今の場合 $F_s^{(0)}(k, t)$)が入っているだけである。実際の液体では、その中間程度の時間スケールの寄与が無視できない筈で、実際、ルビジウム以外の物質に対して、式(2.7)を盲目的に使うと、シミュレーションとの一致はたちまち悪くなる[62]。それでも、式(2.7)は、液体における輸送現象の物理的な描像を、ほぼ正しく捉

¹⁰Sjögrenの原論文では[59]、さらに縦運動量のモードも考慮されているが、簡単のためここでは略した。

えていることは間違いない。これ以上の定量的な一致を求めることは、現在の非平衡統計力学の枠組みの中では、恐らく難しいだろう。

以上、液体の密度領域で定式化された MCT の概要を述べた。その詳細は、文献 [63] に詳しい。このアイデアを液体よりもさらに高密度領域へ拡張したのが、過冷却液体に対する MCT である。過冷却液体においては、運動量モードの寄与 M_t は無視できて、代わりに密度モードが主要な役割を果たすようになる。さらにガラス転移では、長時間のダイナミクスが重要であるので、短時間スケールのカットオフ $F_s^{(0)}(k, t)$ は無視してよい。式 (2.7) は拡散係数に対する表現であったが、これを時間相関関数の形に書き直したのが式 (2.4) であり、 $F(k, t)$ に対する表現が式 (2.1) である。

2.1 モード結合理論の教科書的導出

MCT の導出方法には、射影演算子を用いた方法と、非線形ランジュバン方程式に場の理論を応用する方法の、2 種類がある。これらの方法は、いくつかの成書で解説されている (例えば [4, 54, 63–65])。しかし、過冷却液体に対する MCT にはいくつかの微妙な問題があるので、この節で、改めて MCT の導出を纏めておくことにする。

2.1.1 射影演算子の方法

過冷却液体に対する MCT は、リウビル方程式を射影演算子法を用いて書き換えた、一般化ランジュバン方程式を出発点として導出された。そのあらまは以下の通りである。まず、我々が注目している遅い物理量 (例えば密度場) の組をベクトル、 $\mathbf{A}(t) = (A_1(t), A_2(t), \dots)$ で表そう。このベクトルは、変数の自由度と空間座標 \mathbf{r} で張られているとする。 $\mathbf{A}(t)$ は、 N 個の分子の座標 \mathbf{R}_i と運動量 \mathbf{P}_i ($i = 1, 2, \dots, N$) の関数である。森-Zwanzig の射影演算子法を用いて、リウビル方程式から、 $\mathbf{A}(t)$ に対する縮約された方程式を導出することができる [54, 64]。まず、

$$PX = (X, \mathbf{A}) \bullet (\mathbf{A}, \mathbf{A})^{-1} \bullet \mathbf{A} \quad (2.1.1)$$

で定義される射影演算子を導入する。 \bullet は、ベクトル \mathbf{A} の自由度に対する和を表す。ここで、 X は任意の物理量である。内積 (X, Y) はアンサンブル平均 $(X, Y) = \langle XY^* \rangle$ で定義する。 $*$ は複素共役を表す。この射影演算子を用いると、相関関数 $\mathbf{C}(t) = (\mathbf{A}(t), \mathbf{A})$ に対する一般化ランジュバン方程式

$$\frac{d\mathbf{C}(t)}{dt} = i\Omega \bullet \mathbf{C}(t) + \int_0^t dt' M(t-t') \bullet \mathbf{C}(t') \quad (2.1.2)$$

が導出される [54, 64]。ここで、 $i\Omega \equiv (\mathbf{A}, \dot{\mathbf{A}}) \bullet (\mathbf{A}, \mathbf{A})^{-1}$ である。 $M(t)$ は記憶関数で、

$$f(t) \equiv c^{Q_i L t} Q_i L \mathbf{A} \quad (2.1.3)$$

を用いて、

$$M(t) = (f(t), f(0)) \bullet (\mathbf{A}, \mathbf{A})^{-1} \quad (2.1.4)$$

と書ける。 $Q \equiv 1 - P$ は P に直交する射影演算子、 $i\mathcal{L}$ はリウビル演算子である。 $f(t)$ はランジュバン方程式のランダム力の役割を果たしている。

ここまでは何ら近似を導入しておらず、式 (2.1.2) はリウビル方程式の形式的な書き換えに過ぎない。問題は、この方程式の記憶関数 $M(t)$ の中身をどう調理するかである。我々の目標は、遅い変数の 2 体相関関数 $C(t)$ に対する実効方程式を決めることである。今、その最初のステップとして、遅い変数 A に対する厳密な方程式を求めたのだが、遅い変数はこれだけではない。 A の積である、 AA や AAA のような高次モーメントも同様に遅い変数である筈である。しかし、これらは射影演算子 P を施したときに、弾き出されて $M(t)$ の中に埋め込まれてしまった。次のステップは、この埋まっている変数を取り出すことである。話を簡単にするために、最低次のモーメント AA だけを取り出すことを考えよう。この目的のため、新しい射影演算子、 $P_2 X = (X, AA) \bullet (AA, AA)^{-1} \bullet AA$ を定義する。先と同様な手続きを取ることで、記憶関数から遅い部分だけを取り出すと、

$$M(t) = M_{\text{fast}}(t) + M_{\text{mct}}(t) \quad (2.1.5)$$

となる。右辺第 2 項が、遅い変数を取り出した記憶関数で、

$$\begin{aligned} M_{\text{mct}}(t) &= (e^{Q_i \mathcal{L} t} P_2 f, P_2 f(0)) \bullet (A, A)^{-1} \\ &= |V_f(A, A)|^2 \bullet (AA, e^{-Q_i \mathcal{L} t} AA) \bullet (A, A)^{-1} \end{aligned} \quad (2.1.6)$$

で与えられる。ここで、ヴァーテックス関数を

$$V_f(A, A) \equiv (f, AA) \bullet (AA, AA)^{-1} \quad (2.1.7)$$

で定義した。 P_2 で弾き出された早い運動の寄与は、全て $M_{\text{fast}}(t)$ に押し込めた。この $M_{\text{mct}}(t)$ の中に登場した、 $(AA, e^{-Q_i \mathcal{L} t} AA)$ は 4 体相関関数であり、このままでは式 (2.1.2) は 2 体相関関数で閉じていない。最後のステップは、この 4 体相関関数を、以下のように 2 体相関関数の積で近似することである。

$$(AA, e^{-Q_i \mathcal{L} t} AA) \approx \sum_{\text{perm}} (A(t), A(0))(A(t), A(0)) \quad (2.1.8)$$

ここで、 \sum_{perm} は 2 体相関の全ての組み合わせの和を表す。さらに、ここで時間発展演算子 $Q_i \mathcal{L}$ を、 $i\mathcal{L}$ で置き換えることにする。この置き換えに合わせて、式 (2.1.7) の中に繰り込んでおいた規格化因子も、 $(AA, AA) \approx \sum_{\text{perm}} (A, A)(A, A)$ と 2 体相関の積で置き換えておく。これを式 (2.1.5) に戻せば、記憶関数は

$$M_{\text{mct}}(t) = |V_f(A, A)|^2 \bullet \left\{ \sum_{\text{perm}} C(t) C(t) \right\} \bullet (A, A)^{-1} \quad (2.1.9)$$

となる。式 (2.1.8) の手続きが、最も手荒な近似が入った場所であり、これを decoupling 近似と呼ぶ。この近似はガウス近似というより、むしろ図 2.1(b) に示したリング衝突の数

学的表現と解釈すべきである。衝突 (相互作用) した物理量 \mathbf{A} のペアが、再び衝突するまでの時間発展を、それぞれのプロパゲータ $\mathbf{C}(t)$ の積として表しているのである。

以上が、MCT 導出のあらましである。これを実際の過冷却液体に当てはめてみよう。液体や過冷却液体の場合の適切な遅い変数は、密度と運動量であるから、 $\mathbf{A} = (\delta\rho_{\mathbf{k}}, J_{\mathbf{k}})$ を選ぶ。ここで、運動量は $J_{\mathbf{k}} = m^{-1} \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{P}_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i}$ で定義される。 $J_{\mathbf{k}}$ として、密度場と強く関係する波数方向の成分である、縦運動量 $J_{\mathbf{k}} = \hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{J}_{\mathbf{k}}$ のみを取り上げた。これらから作られる相関関数の組として、 $C_{\rho\rho}(t) = \langle \delta\rho_{\mathbf{k}}(t) \delta\rho_{\mathbf{k}}^* \rangle = NF(k, t)$ と $C_{J\rho}(t) = \langle J_{\mathbf{k}}(t) \delta\rho_{\mathbf{k}}^* \rangle \equiv NC_J(k, t)$ を考えよう。それ以外の行列成分は互いにカップルしないので考える必要はない。これに対して、一般化ランジュバン方程式、式 (2.1.2) を書き下すと、

$$\begin{cases} \frac{\partial F(k, t)}{\partial t} - \frac{ik}{m} C_J(k, t) = 0 \\ \frac{\partial C_J(k, t)}{\partial t} - \frac{ikk_B T}{S(k)} F(k, t) + \Gamma_k C_J(k, t) + \int_0^t dt' M_{\text{mct}}(k, t-t') C_J(k, t') = 0 \end{cases} \quad (2.1.10)$$

となる。ここで、式 (2.1.5) で定義される $M_{\text{fast}}(k, t)$ は、我々に興味の無い短い時間のダイナミクスの寄与であるから、 $M_{\text{fast}}(k, t) \approx 2\Gamma_k \delta(t)$ と近似した。問題は、 $M_{\text{mct}}(k, t)$ である。ここでは、取り出す変数として密度のみを考えて $\mathbf{A}\mathbf{A} = \delta\rho_{\mathbf{q}_1} \delta\rho_{\mathbf{q}_2}$ とする。もちろん $\mathbf{A}\mathbf{A} = \delta\rho_{\mathbf{q}_1} J_{\mathbf{q}_2}$ のような組合わせの寄与もあるのだが、これらは相対的に小さい寄与であり、ここでは無視する。式 (2.1.7) に現れたランダム力は、式 (2.1.3) の定義から、 $\mathbf{f}_{\mathbf{k}} = (0, \dot{J}_{\mathbf{k}} - i\Omega_k \delta\rho_{\mathbf{k}})$ である。式 (2.1.7) 中の規格化因子は

$$\begin{aligned} (\delta\rho_{\mathbf{q}_1} \delta\rho_{\mathbf{q}_2}, \delta\rho_{\mathbf{q}_3} \delta\rho_{\mathbf{q}_4}) &\approx \langle \delta\rho_{\mathbf{q}_1} \delta\rho_{\mathbf{q}_3}^* \rangle \langle \delta\rho_{\mathbf{q}_2} \delta\rho_{\mathbf{q}_4}^* \rangle + \langle \delta\rho_{\mathbf{q}_1} \delta\rho_{\mathbf{q}_4}^* \rangle \langle \delta\rho_{\mathbf{q}_2} \delta\rho_{\mathbf{q}_3}^* \rangle \\ &= N^2 S(q_1) S(q_3) (\delta_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_3} \delta_{\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_4} + \delta_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_4} \delta_{\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3}) \end{aligned} \quad (2.1.11)$$

となる。ここで、 $\delta_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2} = (2\pi)^3 V^{-1} \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2)$ はデルタ関数である。この式で、 $(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) \times (\mathbf{q}_3, \mathbf{q}_4)$ の波数の組み合わせが無いのは、decoupling 近似において寄与しない組み合わせであるからである (場の理論で言うところの、おたまじゃくしダイアグラムに相当する)。式 (2.1.11) と、以下の等式

$$\begin{cases} (\dot{J}_{\mathbf{k}}, \delta\rho_{\mathbf{q}_1} \delta\rho_{\mathbf{q}_2}) = \frac{Nk_B T}{m} \left\{ i\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{q}_1 S(q_2) + i\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{q}_2 S(q_1) \right\} \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2} \\ (\delta\rho_{\mathbf{k}}, \delta\rho_{\mathbf{q}_1} \delta\rho_{\mathbf{q}_2}) = NS(k) S(q_1) S(q_2) \left\{ 1 + \rho_0^2 c_3(\mathbf{k}, \mathbf{q}_1) \right\} \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2} \end{cases} \quad (2.1.12)$$

を組み合わせると、ヴァーテクス関数は

$$V_{\mathbf{f}_{\mathbf{k}}}(\delta\rho_{\mathbf{q}_1}, \delta\rho_{\mathbf{q}_2}) = -\frac{ik_B T \rho_0}{2m} \left\{ \hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{q}_1 c(q_1) + \hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{q}_2 c(q_2) + k \rho_0 c_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) \right\} \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2} \quad (2.1.13)$$

となる。ここで $c_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)$ は 3 体直接相関関数である。単分子液体では、 $c_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)$ の寄与は小さいので無視するのが普通である。しかし、分子間にネットワーク構造を持つシリカのような強いガラスでは、この寄与は無視できない [66]。一方、decoupling 近似した 4 体相関関数は、

$$\sum_{\text{perm}} (\mathbf{A}(t), \mathbf{A}(0)) (\mathbf{A}(t), \mathbf{A}(0)) = N^2 F(q_1, t) F(q_2, t) (\delta_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_3} \delta_{\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_4} + \delta_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_4} \delta_{\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3}) \quad (2.1.14)$$

と書ける。以上の結果を纏めると、式 (2.1.10) の記憶関数 $M_{\text{mct}}(k, t)$ は、式 (2.2) となる。さらに、式 (2.1.10) で $C(k, t)$ を消去して、 $F(k, t)$ のみの表現に直せば、式 (2.1) を得る。以上が最も標準的な MCT の導出方法である。

2.1.2 非線形ランジュバン方程式の方法

射影演算子を用いた MCT の導出は、あまりにも機械的で、しかも近似の物理的根拠がはっきりしない。臨界現象や乱流で使われる MCT は、標準的な場の理論を用いて導出されており、それは前節の方法と趣が全く異なる [54, 55]。ここでは、その方法の概略を述べる [67]。ここで述べる方法が、ガラス転移で使われない理由については、第 4 章で詳述する。出発点は、過冷却液体に対する非線形ランジュバン方程式である。ここでは話を簡単にするために、球状のコロイド分散系を考えることにする。コロイド粒子のブラウン運動は、以下のランジュバン方程式で与えられる。

$$\frac{d\mathbf{R}_i}{dt} = -\frac{1}{\zeta_0} \sum_{j \neq i}^N \frac{\partial v(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|)}{\partial \mathbf{R}_i} + \mathbf{f}_i \quad (2.1.15)$$

ここで、 \mathbf{R}_i は i 番目のコロイド粒子の座標、 $v(r)$ はコロイド粒子間に働く 2 体相互作用である。 ζ_0 は抵抗係数、 $\mathbf{f}_i(t)$ はランダム力で、 $\langle f_{i,\alpha}(t) f_{j,\beta}(t') \rangle = 2D_0 \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} \delta(t - t')$ (ギリシア文字は空間座標を表す) の性質を持つ。 $\mathbf{f}_i(t)$ はガウス・白色ノイズであると仮定した¹¹。式 (2.1.15) は、このままでは扱い難い。そこで、これを式 (1.1.2) で表される、密度場 $\rho(\mathbf{r}, t)$ で書き換えることにする。この手続きは、文献 [68] に詳しい。また、若干見通しをよくした導出方法を付録 A に掲載した。その結果は、

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D_0 \nabla \cdot \left\{ \nabla \rho(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{k_B T} \rho(\mathbf{r}, t) \nabla \int d\mathbf{r}' v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho(\mathbf{r}', t) \right\} + f_\rho(\mathbf{r}, t) \quad (2.1.16)$$

である。密度場に対するランダム力 $f_\rho(\mathbf{r}, t)$ は、以下の性質を満たす。

$$\langle f_\rho(\mathbf{r}, t) f_\rho(\mathbf{r}', t') \rangle = -2D_0 \nabla \cdot \nabla' \rho(\mathbf{r}, t) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t') \quad (2.1.17)$$

ここで、 $\nabla' = \partial/\partial \mathbf{r}'$ である。式 (2.1.17) の右辺に、密度場が現れることに注意してほしい。つまり式 (2.1.16) は、multiplicative ノイズを含んだランジュバン方程式となっている。そのため取り扱いには若干複雑になるが、ノイズの解釈として Ito 型 [69] に決めておけば特に問題は起こらない。密度場に加えて運動量場も考慮に入れることにより、液体の場合にも同様の方程式を書き下すことができる [70]。

さて、話を一般的にするために、式 (2.1.16) を離散化して以下の形式に書く。

$$\dot{x}_i = -\mu_{i\alpha} x_\alpha + \frac{1}{2} \nu_{i\alpha\beta} x_\alpha x_\beta + f_i \quad (2.1.18)$$

¹¹long-time tail やコロイド粒子間の流体力学的相互作用を無視した、という意味である。

繰り返して出てくる添え字については、和を取るものとする。右辺第1項は、式(2.1.16)で拡散を表す項である。第2項は相互作用を表す項で、 $\mathcal{V}_{\alpha\beta}$ は相互作用を表すバーテックスである。ここでは、式(2.1.18)をさらに単純化し、全ての量をスカラーにして、

$$\dot{x} = -\mu x + \frac{1}{2}\mathcal{V}x^2 + f \quad (2.1.19)$$

を考えよう。簡単のため、ランダム力 f は additive ノイズとする。 f は、

$$\langle f(t)f(t') \rangle = 2\mu\langle x^2 \rangle \delta(t-t') \quad (2.1.20)$$

を満たす。まず式(2.1.19)で、非線形項とランダム力の両方を非斉次項とみなして形式的に解くと、

$$x(t) = \int_{-\infty}^t dt' G_0(t-t') \left\{ \frac{1}{2}\mathcal{V}x^2(t') + f(t') \right\} \quad (2.1.21)$$

となる。ここで、 $G_0(t) = \theta(t)e^{-\mu t}$ を裸のプロパゲータと呼ぶことにする。 $\theta(t)$ はステップ関数で、プロパゲータは時間に対して1方向($t \geq 0$)でのみ定義されることを強調した。式(2.1.21)の非斉次項に入っている非線形項にこの形式解を繰り返し使うと、ランダム力について展開ができて、

$$x(t) = G_0 \otimes f + \frac{1}{2}\mathcal{V}G_0 \otimes (G_0 \otimes f)^2 + \frac{1}{4}\mathcal{V}^2 G_0 \otimes (G_0 \otimes f)G_0 \otimes (G_0 \otimes f)^2 + \dots \quad (2.1.22)$$

と書くことができる。ここで、時間積分を $A \otimes B \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dt' A(t-t')B(t')$ のような記号で定義した。

式(2.1.22)をダイアグラムを使って、

$$x = \text{---}\times\text{---} + \text{---}\bullet\text{---} \begin{array}{l} \nearrow \times \\ \searrow \times \end{array} + 2 \times \text{---}\bullet\text{---} \begin{array}{l} \nearrow \bullet \nearrow \times \\ \searrow \bullet \searrow \times \end{array} + \dots \quad (2.1.23)$$

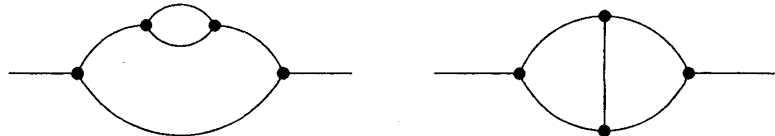
と書くことにする。ここで、矢印のついた線 $\text{---}\rightarrow\text{---}$ は $G_0(t)$ を、 \times 印はランダム力 $f(t)$ を、そして点 \bullet はバーテックス、 $\mathcal{V}/2$ を表す。これらのダイアグラムを右と左から掛け合わせて、 \times 印(ランダム力)の積の平均を取ると、相関関数 $C(t-t') = \langle x(t)x(t') \rangle$ を計算することができる。これを実行した結果は、

$$C(t) = \text{---}\rightarrow\text{---}\times\text{---}\leftarrow\text{---} + \text{---}\rightarrow\text{---}\bullet\text{---}\begin{array}{c} \nearrow \times \\ \searrow \times \end{array}\text{---}\leftarrow\text{---} + \text{---}\rightarrow\text{---}\bullet\text{---}\begin{array}{c} \nearrow \bullet \nearrow \times \\ \searrow \bullet \searrow \times \end{array}\text{---}\leftarrow\text{---} + \dots$$

$$+ \text{---}\rightarrow\text{---}\bullet\text{---}\begin{array}{c} \nearrow \times \\ \searrow \times \end{array}\text{---}\leftarrow\text{---}\bullet\text{---}\begin{array}{c} \nearrow \times \\ \searrow \times \end{array}\text{---}\leftarrow\text{---} + \dots \quad (2.1.24)$$

となる。ここでの \times 印は、ランダム力の積の平均、式(2.1.20)を表す。式(2.1.24)で最初のダイアグラムは、 $\mathcal{V} = 0$ の場合の、式(2.1.19)の解 $C_0(t) = \langle x^2 \rangle e^{-\mu t}$ である。第2項は、

おたまじゃくし (tadpole) ダイアグラム、第 3 項と第 4 項は、1 ループダイアグラムと呼ばれる。式 (2.1.24) の展開は無限に続き、様々なダイアグラムが現れるが、これらはダイアグラムのトポロジーによって、グループ分けをすることができる。例えば、高次のダイアグラムには、


(2.1.25)

のようなものがあるが、このうち左側のダイアグラムは、式 (2.1.24) の第 3 項または第 4 項の 1 ループダイアグラムの入れ子の形をしており、1 ループの繰り返し代入で出てくるダイアグラムである。よって、これは 1 ループのグループに属すると考える。このように、2 つの ● に囲まれたダイアグラムを切り取った後、切断した線を繋ぎ合わせたダイアグラムが、それがより低次のダイアグラムと同じである場合、後者を既約ダイアグラムと呼ぶ。一方、式 (2.1.25) の右側のダイアグラムは、どのような切断をしても 1 ループでは書けないので、それ自身が既約ダイアグラムである。ここでもう一度、式 (2.1.24) に立ち戻ろう。話を簡単にするために、おたまじゃくしダイアグラムは無視することにする。このダイアグラムは、緩和定数 μ に定数項を付け加える (質量再規格化)。さて、式 (2.1.24) には 2 種類の線が登場する。1 つは $\rightarrow \times \leftarrow$ 、もう 1 つは $\rightarrow \rightarrow$ である。これらは、それぞれが独立な既約ダイアグラムである。これらの既約ダイアグラムは、一方によって片方を記述することができない。前者は、左右から入ってくる矢印に挟まれた左右対称のダイアグラム全体であり、これは相関関数 $C(t)$ に他ならない。一方、後者の 1 方向を向いた矢印はプロパゲータ $G(t)$ を表していて、ランダム力に対する系の応答関数として、

$$G(t-t') = \left\langle \frac{\partial x(t)}{\partial f(t')} \right\rangle \quad (2.1.26)$$

と表すことができる。式 (2.1.23) を、 $f(t)$ で微分して (1 つずつ \times 印を間引いて) から平均を取る (残った \times 印をくっつける) と、1 方向を向いた矢印を表す全ダイアグラムが得られることが、容易に確かめられよう。これら 2 種類の既約ダイアグラムに属するダイアグラムの全体を、改めて太い線、 $\rightarrow \rightarrow$ と $\rightarrow \leftarrow$ で表すことにする。1 ループまでの既約ダイアグラムに属するダイアグラムを全てを足し合せると、相関関数 $C(t)$ とプロパゲータ $G(t)$ は、以下のように書き表すことができる。

$$\left\{ \begin{array}{l} C(t) = \rightarrow \leftarrow = \rightarrow \times \leftarrow + \text{tadpole diagram} \\ G(t) = \rightarrow \rightarrow = \rightarrow + \text{bubble diagram} \end{array} \right. \quad (2.1.27)$$

$G(t)$ に対する式の右辺第 1 項は、細い線で表される裸のプロパゲータ、 $G_0(t)$ である。

さて、式 (2.1.27) を数式に翻訳しよう。式 (2.1.27) の 2 つのダイアグラムの両辺を、 $G_0(t) = \text{---}\rightarrow\text{---}$ で割ると、 $G_0^{-1}(t) = (\partial/\partial t + \mu)\delta(t)$ であるから、

$$\begin{cases} \frac{\partial C(t)}{\partial t} = -\mu C(t) + \int_{-\infty}^0 dt' \Sigma_C(t-t') G^\dagger(t') + \int_{-\infty}^t dt' \Sigma_G(t-t') C(t') \\ \frac{\partial G(t)}{\partial t} = -\mu G(t) + \delta(t) + \int_0^t dt' \Sigma_G(t-t') G(t') \end{cases} \quad (2.1.28)$$

となる。ここで、

$$\begin{cases} \Sigma_C(t) = \frac{1}{2} \nu^2 C^2(t) = \text{---}\bullet\text{---}\bullet\text{---} \\ \Sigma_G(t) = \nu^2 C(t) G(t) = \text{---}\bullet\text{---}\bullet\text{---} \end{cases} \quad (2.1.29)$$

は、場の理論の用語で自己エネルギーと呼んでいる量である。また、 $G^\dagger(t) = G(-t)$ は時間を反転させたプロパゲータである。式 (2.1.28)–(2.1.29) が、MCT 方程式である。場の理論の言葉では、MCT はバーテックス補正無しの 1 ループ近似とも呼ばれる。バーテックス補正とは、3 本足を持つ既約ダイアグラムである、バーテックス \bullet の高次の寄与で、例えば、 \bullet の次のオーダーの寄与は

$$\text{---}\bullet\text{---}\bullet\text{---}\bullet\text{---} \quad (2.1.30)$$

である。以上、非線形ランジュバン方程式をダイアグラムを使って展開すると、自然に相関関数とプロパゲータの非線形連立方程式が導出されることがわかった。これは、出発点となった式 (2.1.19) だけでは、系が熱平衡状態にあるのか否かを特定できないことの直接の帰結である。系が熱平衡になることを保証しているのは、ランダム力の性質である式 (2.1.20) である。これは第 2 種揺動散逸定理とも言われる [71]。これと等価な関係が、相関関数 $C(t)$ と応答関数 $\chi(t)$ の間にあり、

$$\chi(t) = -\frac{1}{k_B T} \frac{dC(t)}{dt} \quad (2.1.31)$$

と書かれる。ここで、 $\chi(t)$ は、外力 $F(t)$ に対する系の線形応答関数で、

$$\chi(t-t') = \frac{\partial \langle x(t) \rangle}{\partial F(t')} \quad (2.1.32)$$

で定義される。式 (2.1.31) が揺動散逸定理 (fluctuation-dissipation theorem, FDT)、より正確には第一種揺動散逸定理と呼ばれている公式である。一方、式 (2.1.19) のランジュバン方程式のように、ランダム力が additive である場合、系を揺り動かしているのがランダム力であるか、外部からの摂動であるかは、系にとっては区別がつかないので、 $G(t)$ は定数因子を除いて応答関数と等価である筈である。より正確には、応答関数とプロパゲータの間には、

$$\chi(t) = \frac{\mu \langle x^2 \rangle}{k_B T} G(t) \quad (2.1.33)$$

の関係がある¹²。式 (2.1.31) と (2.1.33) を組み合わせると、以下に示すように、式 (2.1.28) において $G(t)$ を消去し、 $C(t)$ で閉じた方程式を得ることができる。まず、式 (2.1.28) の第 1 式の最後の積分を、

$$\int_{-\infty}^t dt' \Sigma_G(t-t')C(t') = \int_{-\infty}^0 dt' \Sigma_G(t-t')C(t') + \int_0^t dt' \Sigma_G(t-t')G(t') \quad (2.1.34)$$

と分けると、右辺第 1 項は、式 (2.1.31) を用いて、

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^0 dt' \Sigma_G(t-t')C(t') &= \int_{-\infty}^0 dt' \nu^2 C(t-t') \frac{1}{\mu\langle x^2 \rangle} \frac{dC(t-t')}{dt'} C(t') \\ &= \frac{1}{\mu\langle x^2 \rangle} \Sigma_C(t)C(0) - \int_{-\infty}^0 dt' \Sigma_C(t-t')G^\dagger(t') \end{aligned} \quad (2.1.35)$$

と書き換えられる。ここで部分積分と、 $t < 0$ の場合の FDT、 $\chi^\dagger(t) = (k_B T)^{-1} dC(t)/dt$ を使った。同様に、式 (2.1.34) の右辺第 2 項は

$$\begin{aligned} \int_0^t dt' \Sigma_G(t-t')G(t') \\ = \frac{1}{\mu\langle x^2 \rangle} \Sigma_C(0)C(t) - \frac{1}{\mu\langle x^2 \rangle} \Sigma_C(t)C(0) - \frac{1}{\mu\langle x^2 \rangle} \int_0^t dt' \Sigma_C(t-t') \frac{dC(t')}{dt'} \end{aligned} \quad (2.1.36)$$

と書ける。式 (2.1.35) と (2.1.36) を式 (2.1.28) に代入すれば、いくつかの項がキャンセルして、最後に

$$\frac{\partial C(t)}{\partial t} = -\mu_{\text{eff}} C(t) - \int_0^t dt' M(t-t') \frac{dC(t')}{dt'} \quad (2.1.37)$$

を得る。ここで、 $\mu_{\text{eff}} = \mu - (\mu\langle x^2 \rangle)^{-1} \Sigma_C(0)$ は再規格化された緩和係数、

$$M(t) = \frac{1}{2\mu\langle x^2 \rangle} \nu^2 C^2(t) \quad (2.1.38)$$

は記憶関数である。これが、 $C(t)$ に対する MCT である。

以上の結果を、式 (2.1.18) の場合に一般的化すると、

$$\begin{cases} \frac{\partial C_{ij}(t)}{\partial t} = -\mu_{\text{eff},i\alpha} C_{\alpha j}(t) - \int_0^t dt' M_{i\alpha}(t-t') \frac{dC_{\alpha j}(t')}{dt'} \\ \mu_{\text{eff},ij} = \mu_{ij} - \Sigma_{C,i\alpha}^{-1}(0) \langle xx \rangle_{\alpha\beta}^{-1} \mu_{\beta j}^{-1} \\ M_{ij}(t) = \frac{1}{2} \nu_{i\alpha\beta} C_{\alpha\gamma}(t) C_{\beta\delta}(t) \nu_{\alpha\gamma\delta} \langle xx \rangle_{\alpha\beta}^{-1} \mu_{\beta j}^{-1} \end{cases} \quad (2.1.39)$$

となる。

これを、実際のコロイド分散系に対する方程式である、式 (2.1.16) に当てはめてみよう。まず簡単のために、コロイド粒子間のポテンシャルを、実効的なポテンシャル

$$v(r) = -k_B T c(r) \quad (2.1.40)$$

¹²一般には、プロパゲータ (ランダム力に対する応答関数) と、応答関数は等価ではない。この違いこそが、ここで述べている場の理論の方法を、過冷却液体へ応用する際の大きな障害となるのである。これについては第 4 章を参照。

で近似しておく。ここで、 $c(r)$ は式 (2.3) で定義した、直接相関関数の実空間表示である。この近似の下で、密度揺らぎ、 $\delta\rho(\mathbf{r}, t) = \rho(\mathbf{r}, t) - \rho_0$ に対して、式 (2.1.16) を波数表示で表すと、

$$\frac{\partial \delta\rho_{\mathbf{k}}}{\partial t} = -\frac{D_0 k^2}{S(k)} \delta\rho_{\mathbf{k}} + D_0 \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \mathbf{k} \cdot \mathbf{q} c(q) \delta\rho_{\mathbf{q}} \delta\rho_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} + f_{\rho\mathbf{k}} \quad (2.1.41)$$

となる。これを式 (2.1.18) の形式に読み直すと、それぞれの係数は、

$$\begin{cases} \mu_{\rho_{\mathbf{k}_1} \rho_{\mathbf{k}_2}} = \frac{D_0 k^2}{S(k)} \delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \\ \nu_{\rho_{\mathbf{k}_1} \rho_{\mathbf{k}_2} \rho_{\mathbf{k}_3}} = \frac{D_0}{V} [\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{k}_2 c(k_2) + \mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{k}_3 c(k_3)] \delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3} \end{cases} \quad (2.1.42)$$

となる。これを式 (2.1.39) に代入し、さらに $\mu_{\text{eff}, ij}$ に現れた補正項を無視すると、式 (2.6) を得る。

以上を振り返ると、前節の射影演算子を用いた方法に比べて、場の理論の方法による導出が非常にエレガントであるような錯覚を覚える。しかし、問題は単純ではない。導出の過程でもさりげなく言及しているが、1ループ近似という系統的な近似のほかに、いくつかの系統的でない近似が入っている。それらを列挙すると以下ようになる。

- (1) 最終式の導出に、FDTを仮定している。しかしランダム力の性質を特定した段階で、既に系が熱平衡状態に緩和することは保証されている筈である。従って、FDTを仮定せずとも導出が可能である筈だが、それが一般にはできない。
- (2) 相互作用を式 (2.1.40) のように近似しているが、その妥当性は疑問である。密度の平均値 $\langle \rho(\mathbf{r}, t) \rangle$ に対する運動方程式は、式 (2.1.16) で相互作用を式 (2.1.40) で置き換えたような形に書くことが、厳密にできる。これは、動的密度汎関数法の中核を成す方程式であり、その導出は、文献 [72, 73] で論じられている。しかし今の場合は、揺らいでいる量である $\delta\rho(\mathbf{r}, t)$ に対する方程式を考えているので、この置き換えは厳密にはできない。
- (3) $\mu_{\text{eff}, ij}$ に現れた補正項を無視する理由がない。

これらは些細な問題に見えるが、ガラス転移の問題に限っていずれも深刻な問題である。この問題に対する考察は、第4章で行う。

2.2 モード結合理論ができること・できないこと

2.1.1節の導出からも明らかなように、MCTは非常に荒い近似理論である。にもかかわらず、かなり広い温度範囲で、過冷却液体の実験やシミュレーションの結果を、定量的に説明することに成功している [74]。以下に、MCTが予想する過冷却液体のダイナミクスを述べるとともに、MCTの本質的な欠点を纏める。

2.2.1 モード結合理論が予想する過冷却液体のダイナミクス

MCT から導かれる過冷却液体の振舞いや、その数学的な構造は精密に調べ尽くされている [49]。まず、 $F(k, t)$ の全体的な振舞いから見てみよう。直径 σ の剛体球から成るコロイド分散系に対して、式 (2.6) を数値的に解いた結果が図 2.2 である。これは、様々な密度、ここでは体積分率 $\phi = \pi\rho_0\sigma^3/6$ に対して、初期値で規格化した相関関数 $f(k, t) = F(k, t)/S(k)$ をプロットしたものである。 $S(k)$ は、Percus-Yevick(PY) 理論から求められる解析解を使った [52]。シミュレーションで求められた $S(k)$ を使っても、結果はほとんど変わらない。式 (2.6) を数値的に高精度で積分する方法については、MCT のパイオニア達による論文 [75] に詳しい。さて図 2.2 で、ゼロに緩和する曲線を見る限り、図 1.2(a) で示したガラス転移点近傍に特有の階段型の緩和を、定性的によく再現している。 $f(k, t)$ は、初期の早い緩和の後、長いプラトー (ベータ緩和) を経て、最後にゼロに緩和 (アルファ緩和) をする。また、現実の剛体球コロイド分散系は、実験でよく調べられていて、高密度で、まさにこの図に示した振舞いをするのがわかっている [76]。この図が、実験・シミュレーションと違う大きな特徴は、密度がある値を超えたところでアルファ緩和が凍結して、 $f(k, t)$ が有限の値に留まることである。この突然の運動の凍結は、非エルゴード転移あるいは MCT 転移と呼ばれている。非エルゴード状態は、

$$\lim_{t \rightarrow \infty} f(k, t) \equiv f_{\infty}(k) \quad (2.2.1)$$

が有限の値を取る状態として定義される。この $f_{\infty}(k)$ は図 2.2 でのプラトーの高さを表しており、非エルゴードパラメータ (nonergodic parameter, NEP)、あるいはデバイワラー因子と呼ばれている。また、その転移点は MCT 臨界点と呼ばれており、添え字 c を付けて ϕ_c 、あるいは温度をパラメータに選ぶ場合には T_c などと表す。 ϕ_c は剛体球の場合、0.52 程度である [77]。これに対して、実験で測定されるガラス転移点は、 $\phi_g = 0.57 \sim 0.61$ と見積もられており [76]、 ϕ_c よりかなり値が大きい。MCT 臨界点は、ガラス転移点とは全く異なるものであることは強調しなければならない。MCT 臨界点は、常に実際のガラス転移点より低密度 (高温) 側にある。この図に見られるような非エルゴード転移は、理論の不完全さの所産である。現実の系では、熱活性化過程のために非エルゴード転移はなまり、MCT 臨界点より高密度 (低温) 側でも $F(k, t)$ はゼロに緩和する。

この見せ掛けの $f(k, t)$ の凍結を除けば、図 2.2 で見られる $f(k, t)$ の振舞いは普遍的なものである。以下に説明するように、MCT 臨界点より低密度 (高温) 側では、MCT と、実

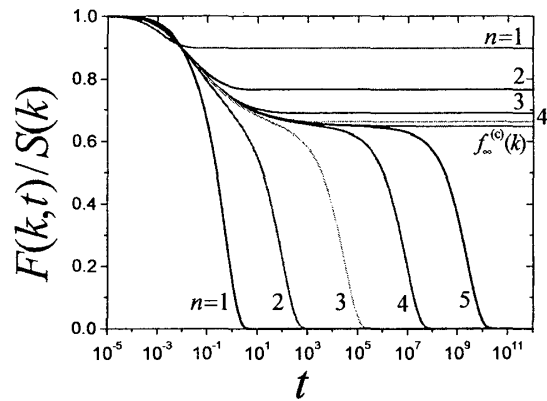


図 2.2: 式 (2.6) の数値解。 $S(k)$ のピーク値付近の波数、 $k\sigma \approx 2\pi$ での $f(k, t) = F(k, t)/S(k)$ をプロットした。体積分率は、臨界点 $\phi_c \approx 0.51$ に対して、 $\epsilon = (\phi_c - \phi)/\phi_c = \pm 10^{-n}$ を定義して、 $n = 1, 2, \dots, 5$ を選んだ。 $S(k)$ は PY 方程式の解を使っている。時間の単位は、 σ^2/D_0 に取った。

験・シミュレーションで観測される $f(k, t)$ は、広い時間領域に渉りよく一致している。また、MCT 臨界点より高密度 (低温) 側においてすら、MCT はベータ緩和領域のダイナミクスや、NEP の振舞いのある程度説明することに成功している。現実の系では、MCT 転移は存在しないので、厳密な意味での NEP は存在しないのだが、観測される $f(k, t)$ には、図 1.2(a) から明らかなように、長時間に渉るプラトーが現れるから、この高さを NEP、 $f_\infty(k)$ と解釈すればよい。ここでは、MCT が予想する $f(k, t)$ や NEP の振舞いと、実験・シミュレーションの結果との比較をより詳しく見てみよう。

まず最初に、NEP の密度、波数依存性を見てみよう。 $f(k, t)$ のラプラス変換表示を $\hat{f}(k, z)$ のようにハットをつけて表すことにすると、非エルゴード状態では、 $\hat{f}(k, z \rightarrow 0) = f_\infty(k)/z \neq 0$ である。従って $f_\infty(k)$ は、式 (2.1) あるいは式 (2.6) をラプラス変数表示にした時の $z = 0$ での特異点から計算することができて、それは非線形方程式

$$f_\infty(k) = \frac{M(k, \infty)}{1 + M(k, \infty)} \quad (2.2.2)$$

の解として与えられる。ここで $M(k, \infty)$ は、式 (2.2) で $F(k, t)$ を $S(k)f_\infty(k)$ で置き換えた関数である。ここで注意すべきことは、式 (2.2.2) は、式 (2.1) と (2.6) に含まれている、短時間のダイナミクスを記述する輸送係数、 Ω_k や Γ_k を一切含まない点である。NEP は、液体に対する MCT(式 (2.1)) とコロイド分散系に対するそれ (式 (2.6)) のどちらから出発しても、結果が同じである。このことは NEP が、ニュートン方程式やランジュバン方程式など、構成要素のミクロな運動法則に依らない物理量であることを表している。液体でもコロイド分散系でも、密度や温度、相互作用が定まれば NEP は一意的に決まる。MCT 臨界点での $f_\infty(k)$ を臨界非エルゴードパラメータと呼び、添え字 (c) を付けて $f_\infty^{(c)}(k)$ と書く。シミュレーションにより得られた $f(k, t)$ のプラトーの高さを、 $f_\infty^{(c)}(k)$ と見做してプロットしたのが図 2.3 である。MCT で計算した結果も、重ねて描いてある。定量的な一致は明らかであろう。

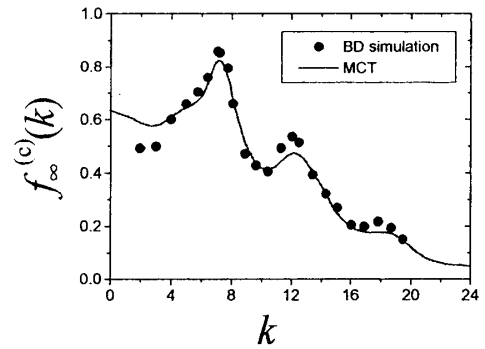


図 2.3: KA-LJ 液体に対して、2 成分系に拡張した MCT を数値的に解析して得られた $f_\infty^{(c)}(k)$ (実線)。点はシミュレーションで得られた、 $T \approx 0.45$ 付近での $f(k, t)$ のプラトーの波数依存性を示している。(文献 [8] より)

図 2.2 を見ると、 $\phi < \phi_c$ では、アルファ緩和に至る前のプラトーはほぼ一定であるが、 ϕ_c を越えると $f_\infty(k)$ の値が増えていくことがわかる。この上昇の様子は、NEP を $f_\infty(k) = f_\infty^{(c)}(k) + \delta f_\infty(k)$ と展開してから、式 (2.2.2) を線形解析することにより、計算することができる。その際に中心的な役割を果たすのは、 $M(k, \infty)$ を $\delta f_\infty(k)$ で展開して得られる安定性行列

$$C_{k,q} = \frac{\partial M(k, \infty)}{\partial f_\infty(q)} \{1 - f_\infty(q)\}^2 \quad (2.2.3)$$

である。数学的な詳細は文献 [49] に譲り、結果だけを書く

$$f_{\infty}(k) = f_{\infty}^{(c)}(k) + Ah_k \sqrt{|\varepsilon|} \quad (2.2.4)$$

となる。 ε は MCT 臨界点からの距離で、密度であれば $\varepsilon = (\phi_c - \phi)/\phi_c$ 、温度であれば $\varepsilon = (T - T_c)/T_c$ と、高温・低密度側が正になるように定義する。式 (2.2.4) から、NEP は $\sqrt{|\varepsilon|}$ のように増加することがわかる。ここで A は、安定性行列の線形解析からは直接決まらない物質固有の定数である。 h_k は臨界振幅と呼ばれる量で、 $C_{k,q}$ の右固有ベクトル e_k の、MCT 臨界点での値を用いて、

$$h_k = \{1 - f_{\infty}^{(c)}(k)\}^2 e_k^{(c)} \quad (2.2.5)$$

と書くことができる。イオン性ガラスの CKN ($\text{Ca}_{0.4}\text{K}_{0.6}(\text{NO}_3)_{1.4}$) に対して、光散乱実験で測定された NEP の温度依存性を図 2.4 に示す [78]。この図では、実験結果を T_c をパラメータ

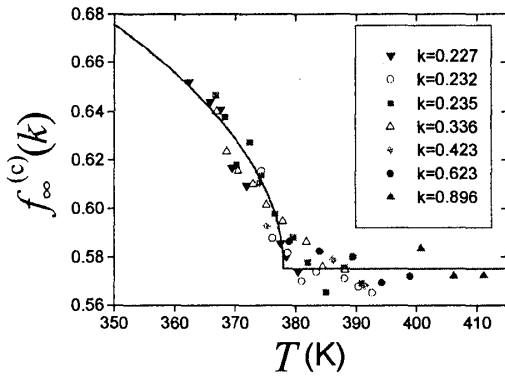


図 2.4: CKN に対して測定された NEP の温度依存性 (点)。様々な波数に対してプロットした NEP を、 T_c をパラメータとして $\sqrt{T_c - T}$ でフィットした (太線) [78]。

とすることができる。式 (2.1) または (2.6) をラプラス変換すると、周波数 z の小さい極限では、どちらの式から出発しても、同一の表現、

$$\frac{\hat{f}(k, z)}{1 + z\hat{f}(k, z)} = \text{LT}[M(k, t)] \quad (2.2.6)$$

を得る。式 (2.2.2) 同様、 z が小さい領域では、ダイナミクスの微視的な詳細は重要ではない。ここで、 $\text{LT}[\dots]$ はラプラス変換を表す。ベータ緩和領域、即ちプラトーの近傍でのダイナミクスの解析は、 $f(k, t) = f_{\infty}^{(c)}(k) + \delta f(k, t)$ と展開して NEP の計算と同じ方法を用いればよい。式 (2.2.4) では、安定性行列とその固有ベクトルで表される臨界振幅 h_k の係数 A は、波数に依らないのであった。式 (2.2.6) の解析では、この A が時間の関数で置き換わり、その結果は

$$f(k, t) = f_{\infty}^{(c)}(k) + h_k g(t) \sqrt{|\varepsilon|} \quad (2.2.7)$$

となる。つまり、波数と時間が分離できるのである。長さと時間のスケールがカップルする、通常の臨界現象におけるダイナミクスとは対照的である [54]。

式 (2.2.7) を式 (2.2.6) に代入すると、 $\hat{g}(z)$ についての 2 次の非線形方程式が得られる。これを z が小さい領域で調べると、 $\hat{g}(z)$ には代数的な解が 2 つ存在することがわかる。この解を $g(t) \approx (t/\tau_\beta)^{-x}$ と書くと、 x は以下の方程式の 2 つの解で与えられる。

$$\frac{\Gamma^2(1-x)}{\Gamma(1-2x)} = \lambda \quad (2.2.8)$$

ここで、 $\Gamma(x)$ はガンマ関数である。 λ は MCT 方程式における非線形項の大きさを表すパラメータで、

$$C_{k,q_1q_2} \equiv \frac{1}{2} \frac{\partial^2 M(k, \infty)}{\partial f_\infty^{(c)}(q_1) \partial f_\infty^{(c)}(q_2)} \{1 - f_\infty(q_1)\}^2 \{1 - f_\infty(q_2)\}^2 \quad (2.2.9)$$

を用いて、

$$\lambda = \sum_{k,q_1,q_2} \hat{e}_k^{(c)} C_{k,q_1q_2}^{(c)} e_{q_1}^{(c)} e_{q_2}^{(c)} \quad (2.2.10)$$

と書くことができる。ここで、 \hat{e}_k は安定性行列 $C_{k,q}$ の左固有ベクトルである。まず $\varepsilon > 0$ 、つまり低密度 (高温) 側の振舞いを調べてみよう。式 (2.2.8) には正負の 2 つの解があり、それぞれを $a > 0$ 、 $-b < 0$ とする。

$(t/\tau_\beta)^{-a}$ がプラトーに向かっての緩和を表し、 $-(t/\tau_\beta)^b$ がプラトーを通り越した後の緩和を表す。前者を早いベータ緩和、後者を遅いベータ緩和と呼ぶ。両者のクロスオーバーを決める時定数 τ_β は、ベータ緩和時間と呼ばれている。 τ_β は非線形方程式の係数の辻褄が合うように決めることができ、結果は

$$\tau_\beta = t_0 |\varepsilon|^{-1/2a} \quad (2.2.11)$$

となる。 t_0 は微視的な時間の単位である。

高密度 (低温) 側 ($\varepsilon < 0$) については、2 つの解のうち、 $(t/\tau_\beta)^{-a}$ ($t < \tau_\beta$) だけが意味がある解である。 $t > \tau_\beta$ では $g(t)$ は凍結し、これは式 (2.2.4) での A に他ならない。以上の結果を纏めると、ベータ緩和領域の $f(k, t)$ は以下ようになる。

$$f(k, t) = f_\infty^{(c)}(k) + h_k G(t) \quad (2.2.12)$$

$$\begin{cases} G(t) = (t/t_0)^{-a} & (t \ll \tau_\beta) \\ G(t) = -B(t/\tau_\alpha)^b & (t \gg \tau_\beta, \varepsilon > 0) \end{cases}$$

B は、ここでのスケール解析からは直接決まらない定数である。特に最後の式は、von Schweidler 則と呼ばれている。最後の式で τ_α は、式 (2.2.7) の $\sqrt{\varepsilon}$ を吸収させたために現れた、新しい時間のスケールであり、

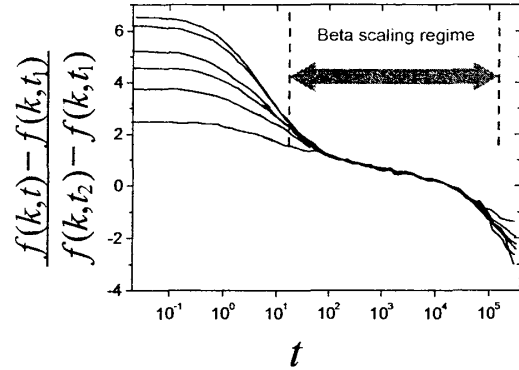


図 2.5: KA-LJ 液体において、様々な波数 k に対する $R_k(t)$ をシミュレーションにより計算した結果。矢印で囲んだベータ緩和領域で、 $R_k(t)$ に波数依存性が見られない。またこの領域でフィッティングにより得られるベータ緩和指数は、MCT の予想 ($a \approx 0.32$ 、 $b \approx 0.63$) と誤差範囲で一致している。(文献 [79] より)

$$\begin{cases} \tau_\alpha = t_0 \varepsilon^{-\gamma} \\ \gamma = \frac{1}{2a} + \frac{1}{2b} \end{cases} \quad (2.2.13)$$

で定義される。これを (MCT 理論における) アルファ緩和時間と呼ぶ。このベータ緩和領域での振舞いは、様々な過冷却液体やコロイド分散系に対して、実験 [76, 80] やシミュレーション [79, 81] との比較が徹底的に行われていて定量的な一致が得られている。図 2.5 に示したのは、KA-LJ 液体に対して、様々な波数における $R_k(t) \equiv \{f(k, t) - f(k, t_1)\} / \{f(k, t_2) - f(k, t_1)\}$ のシミュレーション結果をプロットしたものである。式 (2.2.12) が

成立しているならば、 $R_k(t)$ には $G(t)$ だけが残し、波数に依存しない関数となる筈だが、この図はそれを見事に示している。

$$f(k, t) = \Psi_k(t/\tau_\alpha) \quad (2.2.14)$$

高温・低密度側 ($\varepsilon > 0$) では、 $t \gg \tau_\beta$ でプラトーからゼロへの緩和が起こる。このアルファ緩和領域では、ベータ緩和領域のように、プラトーからのずれを小さいと仮定した議論は使えず、式 (2.1) や (2.6) を直接、数値解析しなくてはならない。それでも一つだけ解析的に予想できる普遍法則がある。これは、アルファ緩和領域で緩和関数の時間が、式 (2.2.13) で定義されるアルファ緩和時間 τ_α だけでスケールできるというもので、と書かれる。ここで、 $\Psi_k(x)$ は ε に依存しない関数である。式 (2.2.14) は、温度を変化させてもアルファ緩和の振舞いは変化しないことを表しており、「時間温度重ね合わせ」(time-temperature superposition, TTS) の原理と呼ばれている。さらに、MCT 方程式の数値解を直接求めると、 $f(k, t) = \Psi_k(t/\tau_\alpha)$

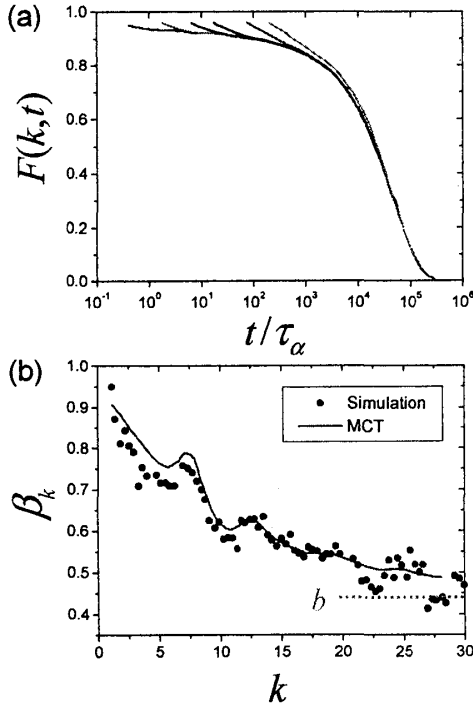


図 2.6: 2 成分剛体球液体に対するシミュレーションの結果。(文献 [82] より) (a) TTS を検証した結果。様々な密度に対して、アルファ緩和時間 $t = \tau_\alpha$ で $F(k, t)$ を一致させると、全てが KWW 則で表されるマスターカーブに乗る。(b) KWW 指数 β_k の波数依存性。点はシミュレーション、線は MCT の数値解により得られた KWW 指数 β_k である。波数の大きい極限では、ベータスケールリングの指数 b に収束していることがわかる。

の振舞いは、式 (1.1.4) で定義した KWW 型の引き伸ばされた指数関数

$$f(k, t) \approx \exp \left[-A_k(t/\tau_\alpha)^{\beta_k} \right] \quad (2.2.15)$$

でよくフィットできることがわかる¹³。一般に A_k や、指数の β_k は波数に依存する。式 (2.2.14) を、シミュレーションによって検証したのが図 2.6(a) である。MCT から得られる指数 β_k の波数依存性と、シミュレーションの結果を比較したのが、図 2.6(b) である。Fuchs は、

¹³式 (2.2.15) は MCT 方程式の厳密なスケールリング関数ではなく、あくまでも近似式である。

MCTにおいて、ベータスケールリングの指数 b と β_k の間には、 $\lim_{k \rightarrow \infty} \beta_k = b$ の関係が厳密に成り立つことを示した [83]。図 2.6(b) に b を点線で表したが、この公式が成立していることを表している。

最後に、式 (2.2.13) は、 τ_α が ε に対して代数的な発散をすることを表しているが、これを KA-LJ 液体に対して、シミュレーションで確かめたのが図 2.7 である。 T_c をフィッティングパラメータとして、 $T - T_c$ に対して τ_α をプロットした。そこで得られた代数則の指数は、MD シミュレーションで計算した結果は $\gamma = 2.3$ [7]、BD シミュレーションでは $\gamma = 2.45$ [84] であった。若干、値は異なるが、いずれも誤差の範囲で、MCT の予想である $\gamma = 2.46$ とよく一致している。

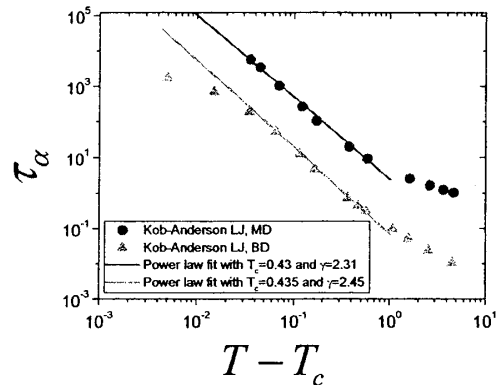


図 2.7: KA-LJ 液体に対して、MD [7] と BD [84] から得られた τ_α の温度依存性。 T_c をフィッティングパラメータとして、 $T - T_c$ に対してプロットした。微視的な時間スケールの違いはあるが、同じ温度領域ではほぼ同じ指数を持つ代数的な振舞いが見えていることがわかる。

2.2.2 モード結合理論の欠点

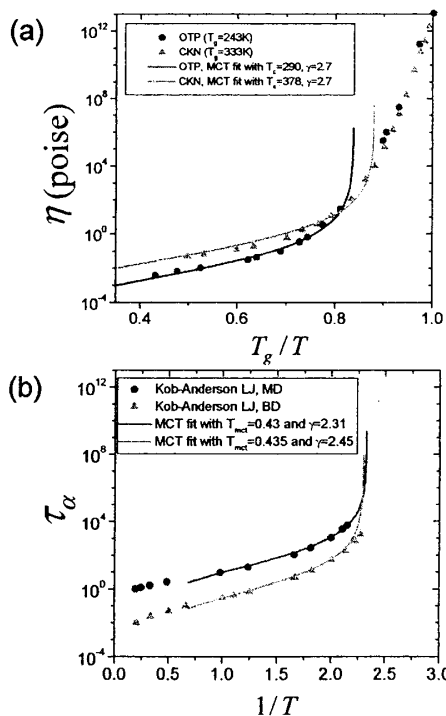


図 2.8: (a) 図 1.1(a) のデータに、式 (2.2.13) によるフィットを重ねた。 T_c 以下で、代数則が大きく破れることがわかる。(b) 図 2.7 で示した KA-LJ 液体の τ_α を、Angell プロットに書き直した図。

依存性が代数則に従うことを予測する。 τ_α と比例関係がある粘性係数 η も、同じ温度依存

前節で挙げた、MCT が説明することに成功している現象以外にも、ガラス転移点近傍では実に多様なダイナミクスが観測されている。その多くを MCT は説明できない。それらは全て、MCT の欠陥に由来するのである。特に代表的な MCT の欠陥を以下に纏めよう。

(1) MCT は T_c 以下でのダイナミクスを説明できない

繰り返し述べてきたように、図 2.2 に示したような非エルゴード転移は、MCT の理論としての不完全さに由来する非物理的な転移である。現実には、 T_c 以下でもアルファ緩和は観測される。そこでは、自由エネルギーランドスケープ上の熱活性化過程が重要な役割を果たすと考えられているが、その効果は MCT では全く考慮されていない。

(2) MCT は Vogel-Fulcher 則を説明できない

式 (2.2.13) に示したように、MCT は、 τ_α の温度

性を持つ。一方、第1章で述べたように、ガラス転移点 T_g 付近で、 η は式 (1.1.1) で表される VF 則で良くフィットできることがわかっている。これは、 T_c と T_g の間で、 η の振舞いが大きく変わることを意味している。この事情を示したのが図 2.8 である。MCT がカバーできるのは、 η や τ_α の最初の 5 桁程度の増加までである。現在のシミュレーションがカバーできるのも同じ程度であり、MCT 的な代数則から VF 則への、クロスオーバーを議論することは難しいのが現状である¹⁴。MCT が登場した頃、熱揺らぎが支配的な通常の液体では熱活性化過程が重要であるが、温度がパラメータとして入らない剛体球コロイド分散系では、熱活性化過程が抑えられるために、理想的な非エルゴード転移が観測されるのではないかと予測されていた時期がある。確かに剛体球系では、ポテンシャルエネルギーランドスケープ (Potential Energy Landscape, PEL) 上で局在化した熱活性化過程は存在しない。しかし、エントロピー面上での活性化過程は存在する。実際、剛体球コロイド分散系に対する粘性係数の振舞いは、MCT 的な代数則が成立する領域よりも高密度側では、VF 則において温度を密度に置き換えた経験式 (Doolittle の式と呼ばれている) で、よくフィットすることができる [86]。自由エネルギーランドスケープ上でのガラス的なダイナミクスは、液体とコロイド分散系で本質的な相違があるとは思えず、MCT が厳密となる系が実在するかは疑わしい。

(3) MCT は温度を過大評価 (密度を過小評価) する

単原子分子液体 [7] や、剛体球コロイド分散系 [76] に対しては、 a や b 、 γ などの指数が、実験やシミュレーションにより詳しく調べられており、MCT と定量的に良く一致することが確かめられている。しかし、温度や密度は MCT の予想と一致しない。図 2.9 は、KA-LJ 液体に対する、 $F_s(k, t)$ のシミュレーションの結果を、温度をパラメータとして、MCT の計算結果でフィットさせたものである。シミュレーションとの一致は見事だが、MCT で $F_s(k, t)$ を計算する際に用いた温度は、シミュレーションのそれと 100% 近くずれており、MCT

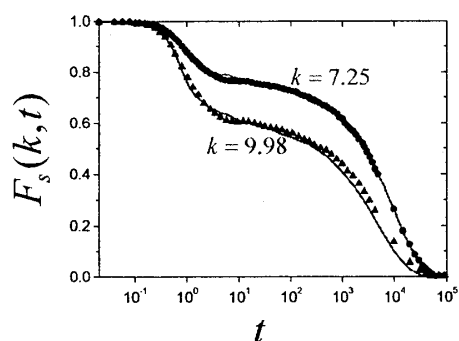


図 2.9: KA-LJ 液体に対するシミュレーションと MCT の比較。 $T = 0.466$ において、シミュレーションで計算した $F_s(k, t)$ (点) は、 $T = 0.939$ における MCT の結果 (実線) と最もよく一致する。(文献 [87] より)

は温度を過大評価していることがわかる。同じことは MCT 臨界温度 T_c についても言えて、シミュレーションで τ_α の温度依存性に対するフィッティングから得られた T_c は 0.435 であるのに対し、MCT は $T_c = 0.922$ を予想する。他の過冷却液体に対しても同様である。通常の臨界現象においては、臨界指数の計算は精密に計算されているが、臨界温度自身は系の微視的な詳細に依存する量であり、それを第一原理的に計算すること自体には大きな関心はない。しかし、ガラス転移の場合は事情が少し違う。MCT と実験の温度のずれは

¹⁴ それでもこの領域でのデータを強引に VF 則でフィットして、fragility が議論されている [85]。それによると、KA-LJ 液体は、脆いガラスだと言う。

系統的であり、そのずれには MCT の本質的な欠点が潜んでいるに違いない。

(4) MCT は動的不均一性を説明できない

第 1 章で、ガラス転移機構の理解の鍵を握る概念として、動的不均一性を挙げた。少なくとも今までは、MCT がこれを説明することはできないと信じられていた。この動的不均一性について、もう少し詳しく説明しよう。通常の相転移では、磁化のような空間上の 1 点で定義される物理量 $\phi(\mathbf{r})$ が秩序変数であり、協同現象に伴う長距離相関は、その分散 $\chi^{(2)}(\mathbf{r}) \equiv \langle \delta\phi(\mathbf{r})\delta\phi(\mathbf{0}) \rangle$ に現れるのであった。一方、ガラス転移においては、**時空間上**の 2 点で定義される $\hat{G}_x(\mathbf{r}, t) \equiv \phi(\mathbf{r} + \mathbf{x}, t)\phi(\mathbf{r}, 0)$ が、重要な役割を果たす。この量を平均した量、 $G_x(t) \equiv \langle \hat{G}_x(\mathbf{r}, t) \rangle = \langle \phi(\mathbf{x}, t)\phi(\mathbf{0}, 0) \rangle$ は、 $F(k, t)$ のような 2 体時間相関関数である。 $G_x(t)$ は高温でゼロに緩和するが、ガラス転移点で有限の値に長時間留まるのであった。動的不均一性とは、この $\hat{G}_x(\mathbf{r}, t)$ の揺らぎがある空間相関を持ちながら、不均質に分布していることを言う。このことは、ガラス転移においては、 $\hat{G}_x(\mathbf{r}, t)$ が、秩序変数としての役割を果たすことを示唆している。そして、この「秩序変数」 $\hat{G}_x(\mathbf{r}, t)$ の時空間相関に、協同的な長距離相関が現れるのである。これを定量化するためには、「秩序変数」の分散

$$\chi_x^{(4)}(\mathbf{r}, t) \equiv \langle \delta\hat{G}_x(\mathbf{r}, t)\delta\hat{G}_x(\mathbf{0}, t) \rangle \quad (2.2.16)$$

を調べればよい。この量は、4 体相関関数と呼ばれている。シミュレーションが見事に捉えたのは、 $\chi_x^{(4)}(\mathbf{r}, t)$ の波数表示である、 $\chi_x^{(4)}(\mathbf{q}, t)$ の q 依存性に現れる長距離相関である [36, 38]。4 体相関関数の導入により、ガラス転移における臨界的挙動の定量的な解析が可能となった。一方 MCT は、2 体相関関数 $G_x(t)$ に対して定式化されたものである。第 1 章で述べたように、MCT はガラス転移の「平均場理論」と呼ばれている。平均場理論であるため MCT は動的不均一性を説明することはできない、と考えられてきた。しかし、素朴に考えてみてもスローダイナミクスを記述する理論が、スローダイナミクスの原因である協同現象を説明できない、というのはいかにも不自然である。第一、臨界現象における平均場理論も、相関長の発散を記述できるではないか [88]。ガラス転移の理論の現状は、「臨界現象における平均場理論のレベルに留まっている」と言われることがあるが、間違っている。「平均場理論すら満足にでき上がっていない」と言うべきだろう。最近、我々は MCT の枠組みの中で、式 (2.2.16) のような高次相関関数を扱えるように拡張し、相関長を計算することに成功した [89]。その結果は第 3 章で紹介する。

それでも、MCT が動的不均一性の全てを説明できるわけではない。例えば、動的不均一性に起因すると考えられている最も顕著な動的異常の一つに、Stokes-Einstein(SE) 則の破れがある [90]。多くの液体において、 T_g に比べて十分高温であれば、液体中の 1 分子の自己拡散係数 D と粘性係数の間には反比例関係、 $D \propto 1/\eta$ が成立する。これを SE 則と呼ぶ¹⁵。しかし T_g 近傍では、図 2.10 のように、SE 則が破綻している。これは直感的には、

¹⁵本来 SE 則とは、液体中をブラウン運動する 1 つのコロイド粒子に対する、ストークス抵抗係数 $\zeta = 3\pi\eta\sigma$ (σ はコロイド粒子の直径) と自己拡散係数の間の関係、 $D = k_B T / \zeta \propto T / \eta$ のことを言う。 ζ は、コロイド粒

以下のように説明することができる。 T_g に近づくとともに、分子が動きやすい場所と動きにくい場所がはっきりと現れるようになる。このような不均質系の中に置かれた分子は、動きやすい場所で移動距離を大きく稼ぐことができるために、空間が均質である場合に比べて拡散係数が大きくなる。逆に、系の巨視的な性質である粘性係数は、応力を負担する動き難い場所の影響を、より強く受ける。このような現象は、「平均場理論」である MCT では説明できない。

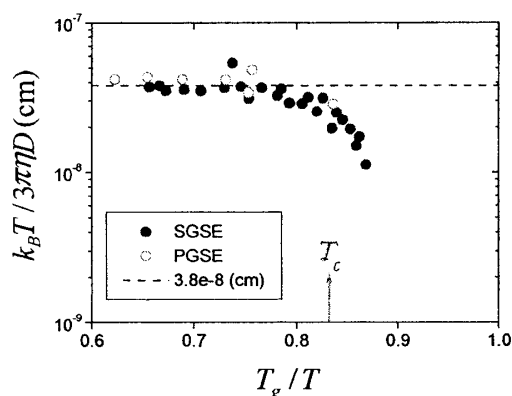


図 2.10: いくつかの NMR 法を用いた、OTP の自己拡散係数と粘性係数の積、 $k_B T / 3\pi\eta D$ 。点線は高温側での直線によるフィットで、この値は OTP 分子の実効直径である。矢印は中性子散乱実験で求められた、MCT 温度 T_c の位置を表す [30]。SE 則の破れが T_c より低温で顕著である。因みに、OTP の van der Waals 直径は $\sigma_{vdw} = 7.6 \times 10^{-8}$ (cm) である。(文献 [90] より)

恐らく、2つの異なるシナリオが矛盾しているのではなく、温度領域により、異なる物理的概念が、KWW 則に反映されているのではないだろうか。

以上 (1)–(4) に示した MCT の欠点の数々は、いずれもガラス転移の本質に関わる深刻なものである。このような欠点をあげつらい、MCT を批判することは易しい。MCT の導出を見てもわかるように、MCT では多くの荒唐無稽な近似や仮定が使われており、とても運動論とは言えない稚拙な理論である。このように考えると、MCT の様々な欠点に幻滅するよりも、むしろ 2.2.1 節に示したような、実験やシミュレーションとの定量的な一致に驚いてしまう。そもそもガラス転移現象は、ランダムネスとフラストレーションが多体効果と強くカップルした、究極の強相関係数である。このような問題に、部分的にでも

子周囲の液体を連続体とみなし、ナビエーストックス方程式を解くことにより計算される。液体分子に比べて大きいコロイド粒子には、音波のような短い時間スケールは効かず、液体の横運動量だけがぐに寄与する。大雑把には、このことは Sjögren の公式 (式 (2.7)) で、右辺第 2 項の M_t が拡散係数の主要な寄与であることを意味している [91]。大きなコロイド粒子にとって、液体分子との 2 体衝突項や鳥籠効果は小さいので、式 (2.7) の第 1 項は無視できるのである。一方、上で議論している、液体の 1 分子に対する SE 則の物理的な起源は全く異なる。密度が高い液体では、 M_t は無視できるほど小さい。また、分子の微視的な長さのスケールでは、連続体の描像は完全に破綻している。この場合の SE 則は、粘性と拡散係数が共に、アルファ緩和時間に支配されていることに由来する。粘性係数は τ_α に比例する。また、 M_p に対する表現である式 (2.8) から明らかなように、拡散係数は $D \propto 1/\tau_\alpha$ となる。

¹⁶MCT に動的不均一性は一切含まれていない、と主張しているわけではない。その議論については 3.1 節を参照。

動的不均一性のもう一つの状況証拠としてよく挙げられるのが、式 (1.1.4) で表される KWW 則である。局所的には指数関数的な緩和をしているのだが、緩和時間が空間的に不均質に分布しているために、平均を取ると巨視的には引き伸ばされた指数緩和となる、という議論である [32]。しかし、図 2.6 で示したように、本来、非局所性があらわに考慮されていない MCT も、KWW 則を記述できる¹⁶。このように、(少なくとも見かけ上) 全く異なる 2つの考え方から、KWW 則は説明できてしまう。異なるシナリオが同じ現象を説明してしまうことは、ガラス転移研究でよくあることだが、図 2.6(b) の一致は出来過ぎである。

答えることができる第一原理理論が存在することが驚きなのである。

この節で挙げたのは、いずれもよく知られている MCT の欠点だが、もう一つ、MCT が決して説明することができない極めて重要なガラス現象がある。これを最後に紹介する。

2.2.3 細いロッド系のガラス転移

これまでは、典型的なガラス系として、分子性液体やコロイド分散系を考えてきた。これらの系の分子間(コロイド粒子間)には、強い斥力相互作用が働いている。つまり分子やコロイド粒子は、有限の体積を持つ。分子が大きさを持たなければ、ガラス転移は起こりようがない。しかし、ガラス転移において、分子が有限の体積を持つことは本質的ではないかもしれな

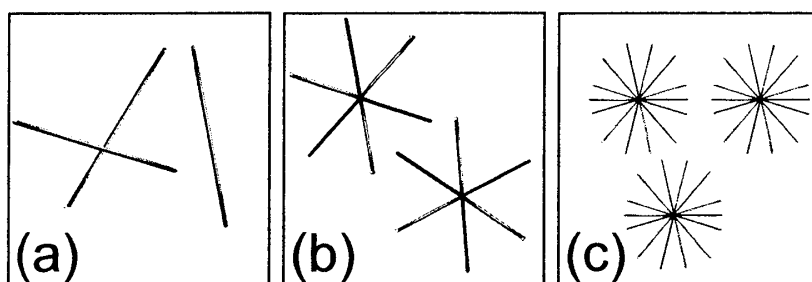


図 2.11: 細いロッドから作られた「分子」の数々。(a)「単原子」分子 (b)3本のロッドから成るジャック状の分子 (c) 何本ものロッドから成る球状分子

い。例えば、理想的に細いロッドを何本か組み合わせて作った「分子」を考えてみよう [92]。このロッドは、長軸方向には有限の長さ L を持つが、太さは無視できるとする。つまり分子の体積はゼロであるから、この系は密度(分子の個数)に依らず、熱力学的には理想気体となる。もちろん、熱力学的相転移は存在しない。図 2.11 に描いたのは、細いロッドを組み合わせてできる「分子」の数々である。図 2.11(a) は、1本のロッドから成る「単原子」分子であり、高分子物理学でなじみ深い棒状高分子である [93]。この系のロッドの回転拡散係数は、密度の増大とともに、隣接するロッドが障害物となるため、急激に小さくなる。しかしゼロにはならない。つまりガラス転移は起こらない。十分時間が経過すれば、ロッドは、長軸方向に拡散することにより、常に逃げ道を見つけることができるからである。

では、3本のロッドを十字架状に組み合わせた分子の場合はどうか(図 2.11(b))。このような「分子」は、欧米の子供のおもちゃに形が似ているので、その名を取ってジャック(Jacks)と呼ばれている。最近 Frenkel らにより、この系のシミュレーションが行われ、ジャックの密度の増加と共に急激に緩和時間が大きくなる他、TTS、KWW 則、動的不均一性など、ガラス転移に特徴的なダイナミクスを示すことが確かめられた(図

2.12) [94]。これをガラス転移と断定するには、計算時間が短すぎるようなので早計かもし

図 2.12: ジャック液体のスローダイナミクス。様々な密度 ρ_0 に対して、 $F_s(k, t)$ をプロットした。(文献 [94] より)

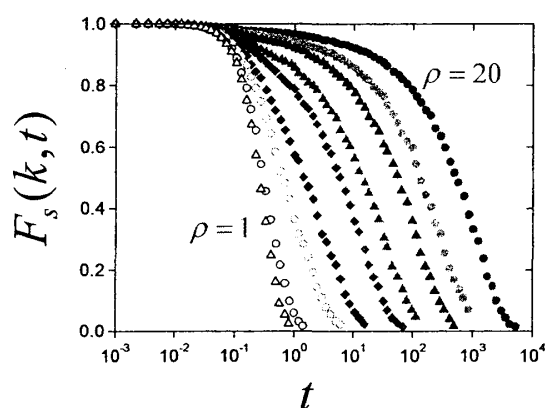


図 2.12: ジャック液体のスローダイナミクス。様々な密度 ρ_0 に対して、 $F_s(k, t)$ をプロットした。(文献 [94] より)

れないが、スローダイナミクスの起源が純粋に動力学に由来する、現実的なモデルとして興味深い。さらに一分子当たりのロッドの数を増やしていけば、図 2.11(c) に示したような、栗のイガのような球状の分子ができるだろう。いかにも高密度でガラス転移を起こしそうな系であるが、それでも熱力学的には理想気体である。理想気体の分子の動径分布関数は $g(r) = 1$ となる。また、 $S(k) = 1 + \rho_0 \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \{g(r) - 1\}$ であるから、 $S(k) = 1$ 、つまり $c(k) = 0$ となる。従って、式 (2.2) と (2.5) で表される、MCT の記憶関数は厳密にゼロとなる。MCT では記憶関数こそが、ガラス転移を記述する要であるから、このことは、MCT が細いロッド分子のスローダイナミクスを扱うことはできないことを意味している。

果たして、ロッドを扱えるように、MCT を拡張できないだろうか。その困難が何処に潜んでいるかを知るために、MCT がロッド系でどのように破綻するのかを具体的に見てみよう。いきなりジャックを扱うのは難しすぎるので、図 2.11(a) で示した、単純な「単原子」ロッド液体を考えよう。それでもまだ問題は複雑である。我々が扱いたいのは、 $\rho_0 L^3 \gg 1$ であるような高密度領域である。ロッドはブラウン運動をしているとすると、ロッドの拡散は、ロッドの長軸方向の拡散係数 D_{\parallel} と、長軸に垂直な方向の拡散係数 D_{\perp} で記述される。ロッドのダイナミクスが遅くなるのは、2 本のロッドが衝突すると、互いにすり抜けることができず、ロッドの長軸方向に L 程度の距離を迂回しなければならないからである。そこで、スローダイナミクスの起源である、ロッドに垂直方向の衝突ダイナミクスだけを抽出したミニマルモデルとして、一次元拡散系を考えることにしよう。つまり、長い直線上に粒子が並んでいて、それらが独立に拡散しているが、お互いに通り越すことができない系である。

この 1 次元拡散系の問題は、single file diffusion (SFD) 問題と呼ばれ、古くからよく調べられている [95, 96]¹⁷。SFD 系では、1 粒子の運動が、前後の粒子を通り越すことができないために抑えられてしまう。そのため平均自乗距離は、 $\langle R^2(t) \rangle \propto t$ とはならず、長時間で

$$\langle R^2(t) \rangle = \frac{2S(0)}{\rho_0} \sqrt{\frac{D_0 t}{\pi}} \propto \sqrt{t} \quad (2.2.17)$$

となる [96]。ここで、 $S(0)$ は構造因子の波数ゼロの値で、圧縮率の逆数に比例する量である。直径が σ の剛体球であれば、 $S(0) = 1 - \rho_0 \sigma$ となる。 D_0 は、希薄極限での自己拡散係数を表す。 $\langle R^2(t) \rangle$ が t に比例しない拡散は、異常拡散と呼ばれている。特にこの場合、通常の拡散よりも遅い拡散であるので、subdiffusion と言う。式 (2.2.17) から明らかなように、SFD の subdiffusion は粒子の大きさに依らず成立する。一方、MCT では、粒子の大きさがゼロの極限では記憶関数がゼロとなるので、この subdiffusion を説明することはできない。ここでは、MCT の欠点の所在を明らかにすることが問題であるから、既存のスマートな理論 [95] を用いず、敢えて迂回して、標準的な運動論を用いて、subdiffusion を導出してみよう。通常の拡散であれば、拡散係数は $D = k_B T / \zeta$ により抵抗係数と関係

¹⁷ 熱平衡状態での SFD は、既にはほぼ解決している。最近は、この系に外力を加えた非平衡状態の問題が非常に活発に議論されている。例えば文献 [97] とその引用文献を参照せよ。

付けられるが、subdiffusion の場合は D が時間の関数となる筈であるから、これを一般化し、Laplace 表示で

$$D(z) = \frac{k_B T}{\zeta(z)} \quad (2.2.18)$$

と書く。Green-Kubo 公式によれば、一般化された抵抗係数 $\zeta(z)$ は

$$\zeta(z) = \zeta_0 + \frac{1}{k_B T} \int_0^\infty dt e^{-zt} \langle F(t) F(0) \rangle \equiv \zeta_0 + \delta\zeta(z) \quad (2.2.19)$$

と書くことができる。ここで ζ_0 は希薄極限での抵抗係数、右辺第 2 項が多体相互作用に由来する項である。 $F(t)$ は粒子に働く力であり、その時間発展は、全粒子に対する Smoluchovski 演算子 \mathcal{L} で記述される。注目している粒子の座標を R_1 とすると、 $F(t)$ は

$$F(t) = - \sum_{i=2}^N \frac{\partial v(|R_1(t) - R_i(t)|)}{\partial R_1(t)} = - \int dx_1 \int dx_2 \frac{\partial v(x_{12})}{\partial x_{12}} \rho_2(x_1, x_2, t) \quad (2.2.20)$$

と書くことができる。 $\rho_2(x_1, x_2, t) = \sum_{i=2}^N \delta(x_1 - R_1(t)) \delta(x_2 - R_i(t))$ は 2 体の密度分布である。式 (2.2.20) を (2.2.19) へ代入すると、 $\delta\zeta(z)$ は

$$\delta\zeta(z) = \frac{1}{k_B T} \int_0^\infty dt \int dx_1 \int dx_2 \int dx_3 \int dx_4 e^{-zt} \frac{\partial v(x_{12})}{\partial x_{12}} G_4(x_1, x_2; x_3, x_4; t) \frac{\partial v(x_{34})}{\partial x_{34}} \quad (2.2.21)$$

となる。ここで、 $G_4(x_1, x_2; x_3, x_4; t) = \langle \rho_2(x_1, x_2, t) \rho_2(x_3, x_4, 0) \rangle$ は 4 体相関関数である¹⁸。一方、Smoluchovski 演算子は、密度が小さい極限で多体相互作用の最低次の項だけを残すと、

$$\mathcal{L}(x_1, x_2) = D(z) \frac{\partial}{\partial x_1} \left[\frac{\partial}{\partial x_1} + \frac{1}{k_B T} \frac{\partial v(x_{12})}{\partial x_1} \right] + D_0 \frac{\partial}{\partial x_2} \left[\frac{\partial}{\partial x_2} + \frac{1}{k_B T} \frac{\partial v(x_{21})}{\partial x_2} \right] \quad (2.2.22)$$

と書ける。ここで大切な近似を行っている。式 (2.2.22) の右辺第 1 項は、注目している粒子の自己拡散から来る項であるから、拡散係数として多体の効果を既に繰り込んだ $D(z)$ を用いた。これは一種の有効媒質近似である。一方、第 2 項は、注目している粒子と相互作用している粒子全体の拡散 (collective diffusion) を記述する。1 次元であつても、collective diffusion には異常拡散は現れないので、こちらの拡散係数は定数 D_0 を用いた。この近似は低密度で有効である。式 (2.2.22) と恒等式、

$$\int dx_2 \int dx_4 G_4(x_1, x_2; x_3, x_4; t=0) \frac{\partial v(x_{34})}{\partial x_3} = -k_B T \frac{\partial g(x_{13})}{\partial x_1} \quad (2.2.23)$$

を用い ($g(x)$ は動径分布関数)、適当に変数変換をすると、式 (2.2.21) は

$$\delta\zeta(z) = -\rho_0 \int dx \frac{\partial v(x)}{\partial x} [z - L(x, z)]^{-1} \frac{\partial g(x)}{\partial x} \quad (2.2.24)$$

となる。ここで、2 粒子間の相対距離に対する Smoluchovski 演算子、

$$L(x, z) = D_0(1 + R(z)) \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \frac{\partial}{\partial x} + \frac{1}{k_B T} \frac{\partial v(x)}{\partial x} \right\} \quad (2.2.25)$$

¹⁸ この 4 体相関関数に対し decoupling 近似をして、 $G_4(x_1, x_2; x_3, x_4; t) \approx \langle \delta\rho_s(1, t) \delta\rho_s(3, 0) \rangle \langle \delta\rho(2, t) \delta\rho(4, 0) \rangle$ としたのが MCT である。

を定義した。 $R(z) = D(z)/D_0$ である。今、相互作用として剛体球ポテンシャルを考えているから、 $L(x, z)$ のグリーン関数の計算は、単純な拡散方程式の境界値問題に帰着し、厳密に行うことができる。しかし、ここでは敢えて相互作用をあらわな形で扱い、波数表示でリゾルベント展開を用いて解く。その結果は

$$\delta\zeta(z) = \frac{8\rho_0\sigma k_B T}{\pi D_0(1+R(z))} \int_0^\infty dq \frac{\sin q(\sin q + \hat{z}^{-1/2}q \cos q)}{\hat{z} + q^2} \quad (2.2.26)$$

となる。ここで $\hat{z} \equiv z\sigma^2/D_0(1+R(z))$ で、拡散に特徴的な時間で無次元化した周波数を定義した。式 (2.2.26) はただちに積分できて、

$$\delta\zeta(z) = \frac{2\rho_0 k_B T}{\sqrt{D_0 z(1+R(z))}} \quad (2.2.27)$$

となる。この結果を式 (2.2.18) に戻せば、 $R(z)$ についてのセルフコンシステントな式

$$\frac{D(z)}{D_0} = R(z) = \frac{1}{1 + \frac{2\rho_0\sqrt{D_0}}{\sqrt{z(1+R(z))}}} \quad (2.2.28)$$

を得る。 z が小さい極限では、 $D(z)/D_0 \approx \sqrt{z/D_0}/2\rho_0$ となる。 $\langle R^2(t) \rangle$ は、 $2D(z)/z^2$ のラプラス逆変換で表されるから、

$$\langle R^2(t) \rangle = \frac{2}{\rho_0} \sqrt{\frac{D_0 t}{\pi}} \quad (2.2.29)$$

を得る。これは、低密度極限での式 (2.2.17) に他ならない。では、 $\langle R^2(t) \rangle$ を MCT で計算するとどうなるか。 $F_s(k, t)$ に対する MCT は、式 (2.6) で与えられる。これは、ラプラス表示で

$$F_s(k, z) = \frac{1}{z + \frac{D_0 k^2}{1 + M_s(k, z)}} \quad (2.2.30)$$

と書けるから、自己拡散係数は

$$D(z) = \lim_{k \rightarrow 0} \frac{D_0}{1 + M_s(k, z)} = \frac{D_0}{1 + \delta\zeta(z)/\zeta_0} \quad (2.2.31)$$

と定義できる。 $\delta\zeta(z)$ は、1次元では

$$\delta\zeta(z) = \zeta_0 M_s(k=0, z) = \frac{k_B T}{\rho_0} \int_{-\infty}^\infty \frac{dq}{2\pi} V_{s\mathbf{k}=0}^2(q) F_s(q, t) F(q, t) \quad (2.2.32)$$

となる。低密度での極限では、直接相関関数は $c(q) = 2 \sin(q\sigma)/q$ 、時間相関関数は、 $F_s(q, z) \approx 1/(z + D(z)q^2)$ 、 $F(q, z) \approx 1/(z + D_0 q^2)$ と近似できるから、式 (2.2.32) は、 z が小さい極限で

$$\delta\zeta(z) = \frac{4\rho_0\sigma k_B T}{\pi D_0(1+R(z))} \int_0^\infty dq \frac{\sin^2 q}{\hat{z} + q^2} \quad (2.2.33)$$

となる。これを積分した結果は、

$$\delta\zeta(z) = \frac{4\rho_0\sigma k_B T}{D_0(1+R(z))} \frac{1}{\sqrt{z}} \left(1 - e^{-2\sqrt{z}}\right) \approx \frac{8\rho_0\sigma k_B T}{D_0(1+R(z))} \quad (2.2.34)$$

である。この式は、式 (2.2.27) と異なり、 \sqrt{z} が分母に無く、従って $z=0$ での特異点が存在しない。言い換えれば、これから $\langle R^2(t) \rangle$ をセルフコンシステントに解いても、通常の拡散が出てくるだけである。さらに、 $\sigma \rightarrow 0$ の極限で、 $\delta\zeta(z) = 0$ となってしまう。式 (2.2.26) と式 (2.2.33) は非常に似ている。式 (2.2.26) で、ヴァーテックス関数中の $\sin q$ の 1 つが $z^{-1/2}q \cos q$ と置き換わっている点だけが唯一の相違である。この項こそが、互いにすり抜けることを許さない動的な拘束を表しているのであり、MCT が見落としている最も重要な効果なのだ。ほんの僅かな違いで、MCT は動的な拘束を記述できないことがわかる。もし、この微妙な違いを上手く克服する処方を見つければ、先に述べたジャックのガラス転移を記述できるように、MCT を一般化する道筋がはっきりするであろう。式 (2.2.29) の導出では、運動論における Enskog の方法を拡散の問題に応用し、さらに有効媒質近似を行っている。この方法は、ロッドの拡散におけるレピュテーション [98] や、格子に配置されたロッドのガラス転移 [99] に用いられているが、この理論が MCT とどのように融合するのであろうか。

3 モード結合理論の最近の発展

MCT は欠点だらけの理論であるが、ガラス転移研究における重要性は現在も変わらない。それどころか、第一原理理論としての MCT の役割は、近年、むしろ増しているようにさえ見える。前章では、主に典型的な過冷却液体の 2 体相関関数 $F(k, t)$ のダイナミクスにのみ注目してきた。特に、比較的単純な単原子分子液体や剛体球コロイド分散系を例として、MCT の成果を紹介した。しかしガラス転移は、これらの系に留まらず、はるかに多様な系で観測される普遍的な現象である。最近、過冷却液体に限らず、コロイドゲル、泡やペースト、粉体など、熱力学的に準安定なソフトマターに普遍的に見られる、スローダイナミクスを統一的に理解しようという機運が生まれている。ここでも、MCT は主導的な役割を果たしている。MCT は、実験に先んじて現象を予言することで、この新しい研究の潮流を生み出す原動力となっているのである。また、MCT の問題点を洗い出し、より一般性の高い理論へと拡張しようという動きも最近活発になってきている。このように、MCT をより広範な系へ応用する試みを横糸とし、MCT を拡張しガラス転移をより深く理解しようという試みを縦糸として、ガラス転移研究は着実に進歩しているのである。この章では、最近の MCT の発展を、筆者の関わった研究を中心に紹介する。

3.1 モード結合理論と動的相関長

ガラス転移のスローダイナミクスの背後にある分子の協同現象が、動的不均一性として現れることを第1章と2.2.2節で説明した。この動的不均一性を、時空間上での臨界揺らぎと捉え、それを特徴付ける相関長が存在する筈である [38]。この動的相関長を、シミュレーションにより定量化することに初めて成功したのは、山本と小貫である [36]。彼らは、隣接した分子のペアをボンドと呼び、それが時間とともにどのように変化するかをシミュレーションによりモニターした。ペアが独立に運動していれば、ボンドはすぐに拡散消滅してしまうが、動的不均一性が存在すれば、長時間にわたる時空相関が残るであろう。このボンドの相関関数を彼らは計算したのである。ボンド相関関数は、式 (2.2.16) で定義した4体相関関数 $\chi_x^{(4)}(\mathbf{r}, t)$ の一種である¹⁹。その後、 $\chi_x^{(4)}(\mathbf{r}, t)$ は、主にシミュレーションを用いた方法で盛んに研究されている。特によく調べられているのは、 $\chi_x^{(4)}(\mathbf{r}, t)$ を空間で積分した量 $\chi_4(t)$ である [101, 102]。これは非線形感受率と呼ばれている。最近、実験により $\chi_4(t)$ を直接観測する野心的な試みも出てきた [103, 104]。 $\chi_4(t)$ の定義はいくつか提案されているが、代表的な定義の1つは、Lačević らが導入した、

$$\chi_4(t) = \frac{V}{k_B T N^2} \left\{ \langle Q^2(t) \rangle - \langle Q(t) \rangle^2 \right\} \quad (3.1.1)$$

である。ここで、 $Q(t) \equiv \sum_{ij} \theta(a - |\mathbf{R}_i(0) - \mathbf{R}_j(t)|)$ は重なり関数で、異なる時刻における2分子間の距離が、適当に定義した a を超えないような、分子のペアを拾っている。もう1つの定義は、Berthier らにより導入された、

$$\chi_4(t) = N \left\{ \langle \hat{F}_s^2(k, t) \rangle - \langle \hat{F}_s(k, t) \rangle^2 \right\} \quad (3.1.2)$$

である。 $\hat{F}_s(k, t) = N^{-1} \sum_i \cos\{\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i(t) - \mathbf{R}_i(0))\}$ は、密度の自己相関の揺らぎである。動的相関長の存在が明らかになった現在は、その相関長の臨界指数や、モルフオロジー（揺らぎの形）に焦点が当てられ、活発に議論されている。では、果たしてこれを理論的に予測することは可能だろうか。我々は最近、MCT を拡張することによって、この動的相関長を計算することに成功した [89]。

MCT が動的相関長を記述できるのではないかという予想は、2000 年に Parisi らによって提案されていた [105]。彼らはスピングラスの平均場模型である p スピン模型に対して、 $\chi_4(t)$ に対応する一種の4体相関関数を計算し、これが動的臨界点で発散することを示したのである。彼らは出発点として、

$$H = H_0(S) + \delta H(S, S_0) = H_0(S) - h\hat{C}(S, S_0) \quad (3.1.3)$$

で与えられるようなハミルトニアンを考えた。ここで、 $H_0(S) = \sum_{i_1 < i_2 < \dots < i_p} J_{i_1 i_2 \dots i_p} S_{i_1} S_{i_2} \dots S_{i_p}$ はランダムな相互作用 $J_{i_1 i_2 \dots i_p}$ を持つ p スピン模型のハミルトニアン、 $\delta H(S, S_0) =$

¹⁹ 正確には、4体相関関数をガラス転移研究に初めて導入したのは Dasgupta らである [100]。しかし、シミュレーションが不十分であったためか、彼らは動的相関長を見出すことはできなかった。

$-h\hat{C}(S, S_0)$ が摂動項である。 h は外力、 $\hat{C}(S, S_0) \equiv \mathbf{S} \cdot \mathbf{S}_0 = N^{-1} \sum_i S_i S_{0,i}$ は、スピンの初期値を $\mathbf{S}(t=0) = \mathbf{S}_0$ と固定した時の、スピンの 2 体相関である。摂動がある状態での 2 体相関関数を $C(t, t') = \langle \hat{C}(S(t), S(t')) \rangle_{neq}$ と書く。 $\langle \cdots \rangle_{neq}$ は摂動がある状態での平均を表す。すると 4 体相関関数は、 $C(t, 0)$ の外場に対する応答関数として、

$$\chi_4(t) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{\partial C(t, 0)}{\partial h} \approx \beta \left\{ \langle \hat{C}^2(S(t), S(0)) \rangle - \langle \hat{C}(S(t), S(0)) \hat{C}(S(0), S(0)) \rangle \right\} \quad (3.1.4)$$

と書くことができる。式 (3.1.3) で与えられるハミルトニアンに対する、スピンのダイナミクスは、以下のような $C(t, t')$ とプロパゲータ $G(t, t')$ の連立方程式により記述されることを示すことができる。

$$\begin{cases} \frac{\partial C(t, t')}{\partial t} = -\mu(t)C(t, t') + \int_0^t ds f''(C(t, s))G(t, s)C(s, t') \\ \quad + \int_0^{t'} ds f'(C(t, s))G(t', s) + \frac{1}{T}f'(C(t, 0))C(t', 0) + hC(t', 0) \\ \frac{\partial G(t, t')}{\partial t} = -\mu(t)G(t, t') + \int_{t'}^t ds f''(C(t, s))G(t, s)G(s, t') \end{cases} \quad (3.1.5)$$

ここで、 $f(x) \equiv x^p/p!$ である。 $f'(x)$ や $f''(x)$ は、 $f(x)$ の微分を表す。 $\mu(t)$ は緩和係数で、

$$\begin{aligned} \mu(t) = T + \int_0^t ds \{ f''(C(t, s))G(t, s)C(t, s) + f'(C(t, s))G(t, s) \} \\ + \frac{1}{T}f'(C(t, 0))C(t, 0) + hC(t, 0) \end{aligned} \quad (3.1.6)$$

と表される。この方程式は、エージング状態の p スピン模型のそれに非常に似ている [11, 106]。その数値解析法は、汎用性が高いと思われるので参考のために付録 B に纏めた。 $p=3$ の場合に、式 (3.1.5) の数値計算結果をプロットしたのが図 3.1(a) である²⁰。平均場模型であるから、相関長があらわには入っていないが、 $p=3$ における p スピン模型の運動方程式は、過冷却液体の MCT と数学的な構造が同じであるから、彼らの結果は極めて示唆的である。

その後、シミュレーションにより計算された、過冷却液体の $\chi_4(t)$ が、 p スピン模型のそれと酷似していることがわかった。図 3.1(b) に、KA-LJ 液体の $\chi_4(t)$ をプロットした。さらに、この図からもわかるように、 $\chi_4(t)$ には、ベータ緩和領域に、代数的な緩和則に従う特徴的な 2 つの時間領域が現れること、そしてこの代数緩和則の幂の指数が、 p スピン模型や MCT が 2 体相関関数に対して予想する、ベータ緩和の指数 a と b に、誤差の範囲で一致していることがわかった。これにより、ますます MCT が動的相関長を記述できる確信が強まった。

このような事情を背景に、2004 年には、Biroli らが場の理論を用いた簡単な解析により、MCT から動的相関長が導出されることを予想した [107]。これを受けて我々は、より微視的

²⁰ 原論文では $t=400$ くらいまでしか計算されていないが、これでは、MCT に特徴的なベータ緩和領域すら見ることはできない [105, 107]。長時間の安定した積分ルーチンが必要な所以である。

な理論から、高次相関関数を定式化し、動的相関長を計算する処方考えたのである。2体時間相関関数に対して定式化されたMCTを、いきなり4体相関関数に拡張することは難しい。そこで我々は、次数を1つ下げて、 $\langle \delta\rho(\mathbf{q}, t)\delta\rho(\mathbf{k}, t)\delta\rho(-\mathbf{k}-\mathbf{q}, 0) \rangle$ で定義される、3体相関関

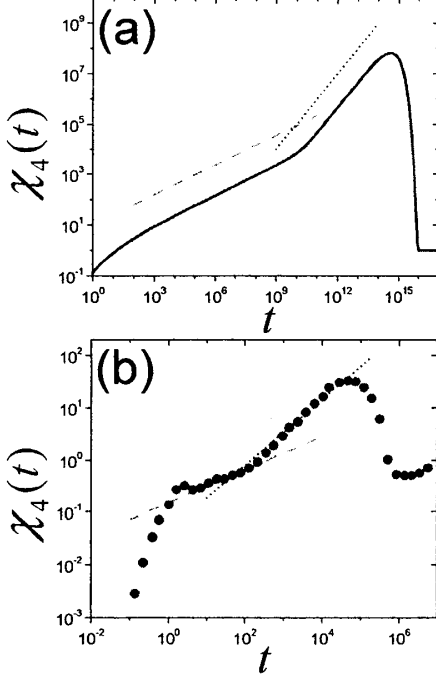


図 3.1: (a) $p = 3$ スピン模型に対する $\chi_4(t)$ 。ベータ緩和領域において、 τ_β を挟んで幕乗則、 t^a ($a = 0.395$ 、破線)、 t^b ($b = 1$ 、点線) が現れる。(文献 [108] より) (b) KA-LJ 液体に対する $\chi_4(t)$ 。ベータ緩和領域において、 t^a ($a = 0.32$ 、破線) と t^b ($b = 0.63$ 、点線) でフィットできる領域がある。(文献 [109] より) 図 (a)、(b) において、これらの指数は、それぞれ p スピン模型 [49] と MCT [79] の予想するベータ緩和の指数に一致する。

数を計算することにした。動的不均一性は、1分子の軌道から観察した他の分子の相対的な運動をモニターすることにより観測できる筈であるから、3体相関関数でも捉えることができる筈である。定義の違いにより微視的な詳細は異なるであろうが、臨界的な振舞いを調べるのが目的であるから、大きな問題ではない。この3体相関関数は、式 (3.1.4) 同様に、線形応答理論を用いて導出することができる。即ち、平衡状態における3体相関関数を知りたいければ、外場中での2体相関関数を調べればよいのである。外場として、 $U_{\mathbf{q}} \equiv -h\rho_{\mathbf{q}}$ で表される密度の空間変調が系に印加されると、並進対称性が破れるため、密度の2体時間相関関数は2つの波数の関数 $F(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, t) \propto \langle \delta\rho(\mathbf{k}_1, t)\delta\rho(\mathbf{k}_2, 0) \rangle_{neq}$ となる。この2体相関関数の外場に対する応答は、

$$\frac{dF(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2; t)}{dh} \equiv -\frac{1}{k_B T} \chi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{q}, t) \delta_{\mathbf{q}+\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \quad (3.1.7)$$

となる。ここで、3体相関関数を

$$\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{N} \langle \delta\rho_{\mathbf{q}}(t)\delta\rho_{\mathbf{k}}(t)\delta\rho_{\mathbf{q}+\mathbf{k}}^*(0) \rangle + (\text{補正項}) \quad (3.1.8)$$

で定義した。右辺第2項に現れた補正項は、適当なポアソン括弧を用いて記述される複雑な記憶項であるが、ここでは重要ではない。式 (3.1.8) には2つの波数 \mathbf{k} と \mathbf{q} が現れる。このうち、 \mathbf{k} は密度揺らぎの大きさを特徴付ける長さのスケールを表しており、分子間距離の逆数程度に固定しておいてよい。一方、外場による空間変調を表す \mathbf{q} は、密度揺らぎの時間相関が空間的にどのように変化するかをプローブする指標であり、これが動的相関長を規定している。

以上により問題は、外場がある系における $F(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, t)$ に対するMCT方程式を導出することに帰着した。並進対称性がないという違いに注意すれば、これを実行することは容易で、式 (2.1) や (2.6) を導いたときの手続きをそのまま踏襲すればよい。我々は、2.1.1節で述べた、射影演算子法を用いた。結果として得られる方程式は、コロイド分散系に対して、以下ようになる。

$$\frac{\partial F(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, t)}{\partial t} = \gamma_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_1'} F(\mathbf{k}_1', \mathbf{k}_2, t) - \int_0^t dt' M(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_1'; t-t') \frac{\partial}{\partial t'} F(\mathbf{k}_1', \mathbf{k}_2; t') \quad (3.1.9)$$

ここで、繰返し出てくる波数については和 (積分) を取るものとする。右辺第 1 項の緩和係数は、

$$\begin{aligned} \gamma_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} = & -D_0 k_1^2 \delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} + \frac{1}{V^2} D_0 \mathbf{k}_1 \cdot (\mathbf{k}_1 - \mathbf{q}_1) c(\mathbf{k}_1 - \mathbf{q}_1, \mathbf{k}_2) \langle \rho_{\mathbf{q}_1} \rangle_{neq} \\ & - \frac{D_0}{V} \mathbf{k}_1 \cdot (\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \beta u(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \end{aligned} \quad (3.1.10)$$

である。ここで、 $u(\mathbf{k}) \equiv hV\delta_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}$ は外力項である。記憶関数は、

$$M(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2; t) = \frac{1}{2} \mathcal{V}_{\mathbf{k}_1, \mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2} F(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1, t) F(\mathbf{q}_2, \mathbf{p}_2, t) \mathcal{V}_{\mathbf{k}'_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2} S^{-1}(\mathbf{k}'_1, \mathbf{k}_2) \quad (3.1.11)$$

で与えられる。

$$\mathcal{V}_{\mathbf{k}, \mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2} = \frac{D_0}{V^2} \{ \mathbf{k} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{q}_1) c(\mathbf{k} - \mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) + \mathbf{k} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{q}_2) c(\mathbf{q}_1, \mathbf{k} - \mathbf{q}_2) \} \quad (3.1.12)$$

はバーテックス関数である。これらの式で、 $S(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)$ のように 2 つの波数で書かれる関数は、外場が存在する場合における構造因子などの静的関数である。式 (3.1.9) は、全ての関数が 2 つの波数を引数に持ち行列形式となっている点と、外場による非斉次項を除けば、式 (2.6) と同じであることがわかる。この式を、外場 h で微分し、最低次の項を纏めれば、 $\chi_k(\mathbf{q}, t)$ に対する MCT 方程式が得られる。3 次の静的構造因子 $S_3(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ を用いて規格化した、 $g_k(\mathbf{q}, t) = \chi_k(\mathbf{q}, t)/S_3(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ に対して、MCT 方程式は

$$\begin{aligned} \tau_k \frac{\partial g_k(\mathbf{q}, t)}{\partial t} + g_k(\mathbf{q}, t) + \gamma_k(\mathbf{q}) f(|\mathbf{k} + \mathbf{q}|, t) \\ + \int_0^t dt' M(k, t-t') \frac{\partial g_k(\mathbf{q}, t')}{\partial t'} + \int_0^t dt' N_k(\mathbf{q}; t-t') \frac{\partial f(|\mathbf{k} + \mathbf{q}|, t')}{\partial t'} = 0 \end{aligned} \quad (3.1.13)$$

となる。ここで $\tau_k = S(k)/D_0 k^2$ 、 $\gamma_k(\mathbf{q}) = 1 - \mathbf{k} \cdot (\mathbf{k} + \mathbf{q})/k^2 S(|\mathbf{k} + \mathbf{q}|)$ 、 $f(k, t) = F(k, t)/S(k)$ である。 $M(k, t)$ は式 (2.2) で定義した記憶関数、

$$\begin{aligned} N_k(\mathbf{q}, t) \\ = \frac{1}{2\rho_0 k |\mathbf{k} + \mathbf{q}|} \int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi)^3} \left[V_{\mathbf{k}}^2(\mathbf{p}, \mathbf{k} - \mathbf{p}) S(q) S(|\mathbf{k} - \mathbf{p}|) f(p, t) f(|\mathbf{k} - \mathbf{p}|, t) \frac{\mathbf{k} \cdot (\mathbf{k} + \mathbf{q})}{k |\mathbf{k} + \mathbf{q}|} \right. \\ \left. + 2V_{\mathbf{k}}(\mathbf{p}, \mathbf{k} - \mathbf{p}) S(p) S(|\mathbf{q} + \mathbf{p}|) S(|\mathbf{k} - \mathbf{p}|) g_p(\mathbf{q}, t) f(|\mathbf{k} - \mathbf{p}|, t) V_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(\mathbf{q} + \mathbf{p}, \mathbf{k} - \mathbf{p}) \right] \end{aligned} \quad (3.1.14)$$

は記憶関数に対する、摂動の 1 次の項からの寄与である。式 (3.1.13) は、 $f(k, t)$ と $g_k(\mathbf{q}, t)$ について閉じた非線形微分方程式である。この式と、 $f(k, t)$ に対する MCT 方程式である式 (2.6) を連立させれば、数値的に $\chi_k(\mathbf{q}, t)$ を求めることが原理的にできる。しかしそうせずとも、式 (3.1.13) の数学的構造だけから、 $\chi_k(\mathbf{q}, t)$ の MCT 臨界点近傍での振舞いの見当をつけることができる。ここで主役となるのは、記憶関数の $N_k(\mathbf{q}, t)$ である。 $N_k(\mathbf{q}, t)$ は、 \mathbf{q} 依存性を除いて、MCT の記憶関数 $M(k, t)$ とその構造がよく似ている。このことは、2.2.1 節で述べた、安定性行列を用いた $f(k, t)$ に対するスケーリングの議論を、そのまま使えることを意味している。その詳細は文献 [89, 107] を参考にさせていただくことにして、結果を纏めると以下ようになる。

最初に $\mathbf{q} = 0$ の場合を考えよう。これは、図 3.1 の $\chi_4(t)$ と同様、実空間で定義した 3 体相関関数を空間で積分した非線形感受率である。まずベータ緩和領域での振舞いは、 ε を MCT 臨界点からの距離として、

$$\chi_k(\mathbf{0}, t) = \frac{C_k}{\sqrt{\varepsilon}} h_\beta(t/\tau_\beta) \quad (3.1.15)$$

となる。 C_k は ε に依らない係数である。スケーリング関数は、 $h_\beta(x) \propto x^a$ ($x \ll 1$)、 $h_\beta(x) \propto x^b$ ($x \gg 1$) という性質を持つ。 a と b は、MCT で登場するベータ緩和の指数である。つまり、 $\chi_k(\mathbf{0}, t)$ は $F(k, t)$ と同じ指数を持つ幂的な振舞いをするのである。

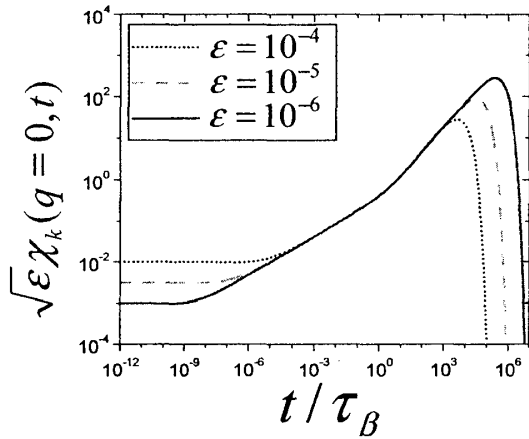


図 3.2: 剛体球コロイド分散系に対して、 $\sqrt{\varepsilon}\chi_k(\mathbf{q} = 0, t)$ を、ベータ緩和時間 τ_β でスケールした時間に対してプロットした。 k は $2\pi/\sigma$ に固定してある。(K. Miyazaki *et al.* 未発表)

ベータ緩和領域へのクロスオーバーと、式 (3.1.15) のスケール則がはっきりと現れているのがわかる。また、式 (3.1.16) に示したように、 $\chi_k(\mathbf{0}, t)$ は $t = \tau_\alpha$ にピークを持ち、そのピークの高さは $1/\varepsilon$ に比例していることも確認できる。

次に、 $\mathbf{q} \neq 0$ の場合を考えよう。このとき $N_k(\mathbf{q}, t)$ に対する安定性行列は、 \mathbf{q} 依存性を持つが、 $q = |\mathbf{q}|$ が小さい時には、 q^2 のオーダーまで展開することができて、 $\mathbf{q} = 0$ の場合と同様のスケーリング解析ができる。ベータ、アルファ緩和領域での振舞いは、それぞれ

$$\chi_k(\mathbf{q}, t) = \begin{cases} \frac{C_k}{\sqrt{\varepsilon} + \Gamma q^2} g_\beta(\Gamma q^2 / \sqrt{\varepsilon}, t/\tau_\beta) \\ \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}(\sqrt{\varepsilon} + \Gamma q^2)} \Theta(\Gamma q^2 / \sqrt{\varepsilon}) h_{\alpha,k}(t/\tau_\alpha) \end{cases} \quad (3.1.17)$$

となる。ここで、 Γ は物質固有の定数である。 $g_\beta(x, y)$ は、 $g_\beta(x \ll 1, y) = h_\beta(y)$ を満たすスケーリング関数、 $\Theta(x)$ は、 $\Theta(x \gg 1) = 1/x$ を満たす正則な関数である。このことは、アルファ緩和領域では、 q が大きいところで $\chi_k(\mathbf{q}, t = \tau_\alpha) \propto 1/q^4$ と振舞うことを意味している。式 (3.1.17) において、アルファ緩和領域におけるスケール変数が、 $\Gamma q^2 / \sqrt{\varepsilon}$ であることは興味深い。このことは、 $t \approx \tau_\alpha$ においては、動的相関長 ξ の温度依存性が $\xi \approx |T - T_c|^{-\nu}$ のように幂的となり、その指数が $\nu = 1/4$ であることを意味している²¹。

²¹Biroli らの論文 [107] では、 $T > T_c$ で $\nu = 1/2$ を得たが、これは誤りである。彼らの手法を用いても、正しく計算すれば $\nu = 1/4$ が得られる。

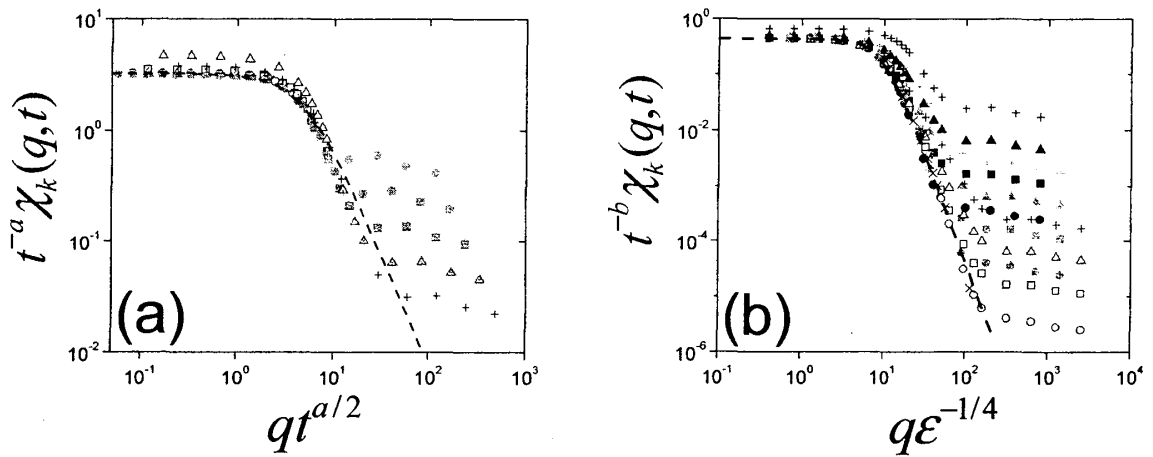


図 3.3: ベータ緩和領域における $\chi_k(\mathbf{q}, t)$ のスケーリング。様々な ε と t に対して、式 (3.1.13) の数値解析により得た $\chi_k(\mathbf{q}, t)$ をプロットした (点)。(a) 早いベータ緩和領域。破線はローレンツ型関数 $1/(1 + Aq^2)$ でのフィットである。 A は時間に依存するパラメータであり、これから動的相関長の時間依存性を決めることができる。 t が τ_β に近づくに従い、 $t^{-a}\chi_k(\mathbf{q}, t)$ がこの破線に漸近していることがわかる。(b) 遅いベータ緩和領域。破線は $1/(1 + Bq^2 + Cq^4)$ でのフィットである。 t が τ_α に近づくに従い、 $t^{-b}\chi_k(\mathbf{q}, t)$ がこの破線に漸近していることがわかる。白抜き丸は、アルファ緩和時間 $t = \tau_\alpha$ での結果である。(K. Miyazaki *et al.* 未発表)

通常の臨界現象における平均場理論の予想、 $\nu = 1/2$ と大きく異なるのである。また、式 (3.1.17) から明らかなように、ベータ緩和領域では $\chi_k(\mathbf{q}, t)$ の波数 q と時間 t が分離されない点に注意してほしい。 $F(k, t)$ で、式 (2.2.7) に示したように、 k と t が分離することと対照的である。

これらのスケーリング関数を、式 (2.6) と式 (3.1.13) を具体的に数値解析することにより計算しよう。実はこれを厳密に行うことは現時点ではできていない。その理由は、2つの波数 \mathbf{k} と \mathbf{q} が混在しているために、波数積分を3次元積分として扱わなくてはならないため、それを実行することは、最も強力な計算機を用いても容易ではない。そこで、我々は等方性を仮定する近似を行った。即ち、式 (3.1.13) と (3.1.14) に現れるスカラー量 $|\mathbf{k} + \mathbf{q}|$ は $\sqrt{k^2 + q^2}$ で近似し、ベクトル量については \mathbf{q} を無視する、即ち $\mathbf{k} + \mathbf{q} \approx \mathbf{k}$ と近似した。これは、ルジャンドル関数で展開をした際の最低次を取ることに対応しており、 q が小さい極限で成立する近似である。このように簡単化された方程式を、剛体球コロイド分散系に対して計算した結果を図 3.3 に示す。図 3.3(a) に、早いベータ緩和領域での $\chi_k(\mathbf{q}, t)$ の q 依存性を、様々な ε と t に対してプロットした。ここでは、後知恵的に波数を $t^{-1/2a}$ でスケールしている。早いベータ緩和領域では、動的相関長が

$$\chi_k(\mathbf{q}, t) \propto \frac{\xi^2(t)}{1 + q^2 \xi^2(t)} \quad (3.1.18)$$

で表されるローレンツ型関数に乗っていることがわかる。ここに現れた動的相関長 $\xi(t)$ は、時間とともに

$$\xi(t) \propto t^{1/2a} \quad (3.1.19)$$

のように変化している。一方、遅いベータ緩和領域 $\tau_\beta \leq t \leq \tau_\alpha$ に対して、 q を $|\phi_c - \phi|^{-1/4}$ でスケールしてプロットしたのが図 3.3(b) である。この領域では、時間と共に、 $\chi_k(\mathbf{q}, t)$

がローレンツ型関数からずれ始め、最終的に $t = \tau_\alpha$ で $1/q^4$ の傾きを持った関数へ形を変えていることがわかる。さらに興味深いことに、その間に半値幅は変化しない。即ち、動的相関長は時間変化しないのである。

これらの結果は、動的な臨界揺らぎのモルフォロジーについて、興味深いシナリオを示唆している。スローダイナミクスが始まる早いベータ緩和領域では、揺らぎは代数的に $\xi(t) = t^{1/2a}$ に従って成長する。このとき $\chi_k(\mathbf{q} = \mathbf{0}, t)$ の高さは、式 (3.1.18) のように $\xi^2(t) \propto t^{1/a}$ に比例する。 $\chi_k(\mathbf{q}, t)$ の高さは協同的な揺らぎに参加している分子の数 n に比例するであろうから、 $n \propto \xi^2$ 、即ちフラクタル次元 $d_f = 2$ のクラスターが成長していることを意味している。しかし、 $\xi(t)$ の成長は $t = \tau_\beta$ で止まってしまう。 $t > \tau_\beta$ では、 $\xi \propto \varepsilon^{-1/4}$ は時間に依存しない定数となるが、 $\chi_k(\mathbf{q} = \mathbf{0}, t)$ の高さは t^b のように増加し続ける。そして、アルファ緩和時間 $t = \tau_\alpha$ で、 $\chi_k(\mathbf{q} = \mathbf{0}, t = \tau_\alpha) \propto \xi^4$ となる。このことは、遅いベータ緩和領域ではクラスターの大きさは変化しないが、そのフラクタル次元は徐々に大きくなり、クラスターは太っていくことを意味する。最終的に $n \propto \xi^4$ 、即ちフラクタル次元 $d_f = 4$ のコンパクトなクラスターとなる。そしてそれより長時間では、アルファ緩和が完了して、クラスターは消滅する。フラクタル次元が空間次元よりも大きくなるという奇妙なことが起こっているが、ここでもう一度、MCT がガラスの「平均場理論」と呼ばれることを思い出そう。臨界現象とのアナロジーがそのまま使えるならば、MCT は次元が高いときに有効な理論となっている可能性がある²²。

このシナリオは、一連のシミュレーションの結果と符号しているように思われる。動的不均一性が活発に議論されるようになったころ、その揺らぎのモルフォロジーも、シミュレーションなどにより詳しく調べられた。それによると動きやすい分子の一群は、隙間を縫うように、糸状に軌道を描きながら数珠繋ぎになって動くという [37]。この糸状クラスターは、ガラス転移のスローダイナミクスに重要な役割を果たしていると考えられていた [111]。

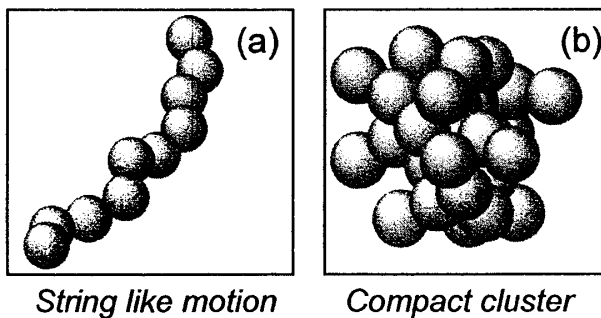


図 3.4: 異なる時間領域におけるクラスターの形の概念図。
(a) 早いベータ緩和領域では、糸状のクラスターが成長する。
(b) 遅いベータ緩和領域に入るとクラスターの大きさは変えないまま、よりコンパクトな形状に変化する。

しかし最近のシミュレーションは、アルファ緩和領域においては、よりコンパクトなクラスターが構造緩和に大きく寄与していることを示している [112]。糸状クラスターは、むしろより短い時間スケールでの協同的なダイナミクスを記述しているらしい (図 3.4)。

さて、以上の理論により得られた指数やスケール則は、シミュレーションの結果と一致するだろうか。シミュレーションの報告 [36, 102, 108, 113] を詳細に調べてみると、同じ系であっても、値にかなり大きなばらつきがあり、確定的なことは言えな

²² この議論を基礎にして、上部臨界次元が $d_c = 8$ であることが、最近報告された [110]。

い。例えば、アルファ緩和領域における $\xi = \varepsilon^{-\nu}$ の指数 ν については、MCT が $\nu = 1/4$ を予想するのに対して、シミュレーションの結果は $\nu = 0.2 \sim 0.8$ [102, 113] である。この時間領域での $\chi_k(\mathbf{q}, t)$ の q 依存性は、MCT は $\chi_k(\mathbf{q}, \tau_\alpha) \approx 1/q^4$ 、即ち臨界指数 $\eta = -2$ を予想するが、シミュレーションは、 $\eta = 0 \sim -2$ の間の値を取るようである。いずれも、理論の予想を検証するには不十分な結果である。長波長の揺らぎを定量的に捉えるには、シミュレーションの系のサイズが小さ過ぎるのである。現在いくつかのグループで、より大きな系のシミュレーションにより、精密に臨界指数を計算しようという動きがあるようだ。

3.2 シア流中のガラス転移

ガラス転移点近傍における過冷却液体に、シア応力を加えて流れを引き起こしたら何が起こるだろうか。この非平衡状態におけるガラス転移の問題は、最近活発に研究されている。熱平衡状態²³におけるガラス転移の理解すら覚束ないところへ、シアをかけて非平衡状態にしたら問題がさらに難しくなると思われるかもしれない。その通りである。それでも非平衡状態におけるガラス転移が関心を集めているのは、いくつかの理由がある。

第一に、シア流中のガラスは、レオロジーの観点から興味深い系である。ガラスは外部応力に対して極めて敏感に応答する。わずかなシア応力によって、粘性係数は劇的に減少する [36, 114]。これは、shear thinning と呼ばれる現象で、液体やソフトマターにも見られる一般的な現象であるが [115]、過冷却液体ほど強い thinning が観測されることは稀である。シア速度を $\dot{\gamma}$ とすると、過冷却液体の粘性係数は、図 3.5 に示したように

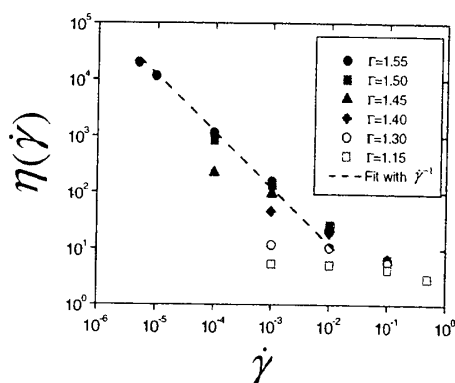


図 3.5: 過冷却状態における、soft potential 系に対するシミュレーションで観測された shear thinning。 $\Gamma \propto \rho_0 T^{-1/4}$ は、無次元化した密度である。(文献 [36] より)

$$\eta(\dot{\gamma}) \approx \dot{\gamma}^{-\nu} \quad (3.2.1)$$

と振舞う。指数 ν は 1 を超えない定数である。高温では ν は小さいが、 T_g に近づくに従い $\nu = 1$ に近づいていく。このことは、 $T = T_g$ の極限で、 $\eta\dot{\gamma} = \text{一定}$ となる、即ち応力が $\dot{\gamma}$ に依らないことを意味しており、降伏応力の存在を示唆している。これは、ガラス的な系に普遍的に観測される現象である。このような強い非線形挙動を示す系においては、応力はもはや摂動パラメータではなく、温度や密度同様に、系の「熱力学的状態」を規定する示強変数とみなすことができよう [13]。

過冷却液体のダイナミクスは、jamming 転移点付近の粉流体のそれと似ている。jamming 転移とは、外力により流動状態にある粉流体の運動が、ある密度を境に凍結する現象であり、近年ガラス転移との関係が活発に議論されている [13, 116]。過冷却液体の示強変数は

²³ 正確には、過冷却液体の真の熱平衡状態は結晶状態であるから、準熱平衡状態というべきだろう。

温度と密度であった。一方、粉流体では、外部応力 (シア流) と密度が示強変数としての役割を果たす。図 3.6 は、温度と体積 (密度の逆数) の他に、「示強変数」としてシア速度 $\dot{\gamma}$ を加えた、ガラスの動的相図を模式的に描いたものである [13, 117]。過冷却液体の示強変数に 1 軸を加えることで、ガラスと粉流体を統一的理解できる可能性が出てくるのである。

第二に、応力に対する敏感な非線形応答を積極的に使うことにより、ガラス系の実験の幅を広げる可能性がある。コロイドやエマルジョンから成るガラスは、「やわらかいガラス (soft glassy materials, SGM)」と呼ばれている。このような系に対するガラス転移の研究は、レオロジー実験が主流である。本来、弱い応力に対する線形応答を測定して、平衡状態の情報を得たいのだが、わずかな応力に非線形応答してしまうため、それは難しいことが多い。最近、むしろその非線形性を逆手にとって、積極的に観測手段として用いる可能性が指摘されている [118]。

第三の理由として、もう 1 つの典型的なガラスの非平衡現象であり、恐らくより難しいであろうエージング (aging) 現象の理解に資する可能性がある [11]。低温に急冷したガラスは、実験の時間スケールに比べて緩和時間が遅いので、非平衡状態から平衡状態にむかって、ゆっくりと「年を取る (age)」。我々が普段ガラスと呼んでいる物質は、緩和時間に比べて短い時間スケールで固体として振舞う、エージング中の非平衡過冷却液体である²⁴。エージングは、ガラス転移の本質を理解する上で、極めて重要である。なぜなら、 T_g より低温での定常状態を直接測定することは、いかなる実験でもできず、エージング中のダイナミクスから、それを予測するしかないからである。しかしながら、過冷却液体のエージングの微視的理論は絶無である [120]。スピングラスのエージングについては、平均場模型に対して解析されているが [11]、過冷却状態の場合は構造因子 $S(k)$ など静的パラメータも時間の関数となるため、解析が極めて複雑になってしまう。またエージングのシミュレーションも、スピングラスに比べてあまり行われていないようである [121]。

エージング系とシア系にはいくつかの類似性がある (図 3.7)。エージングでは、系の「年齢」(waiting time) の逆数 t_w^{-1} が非平衡の尺度であるのに対して、シア系では、シア速度 $\dot{\gamma}$ がその役割を果たしている (図 3.7(b))。また、どちらの系でも FDT が破れる。図 3.7(c) は、計算しやすいように適当に定義した相関関数 $C(k, t)$ に対して、それに共役な応答関数 $\chi(k, t)$ を時間で積分した値 $R(k, t)$ をプロットしたものである。FDT が成立すれば、式

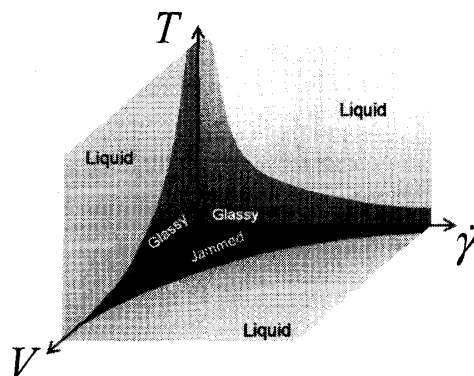


図 3.6: ガラスと粉流体の統一的な動的相図。T は温度、V は体積である。T = 0 の面が粉流体の相図、 $\dot{\gamma} = 0$ の面が過冷却液体の相図に対応している。色が濃い領域が、ガラス状態 (jammed 状態) を表す。(文献 [117] より)

²⁴ ガラスが粘性が大きい「液体」である証拠として、中世に作られたヨーロッパの大聖堂のステンドグラスの厚みが下方で大きい事実を挙げる場合があるが、誤りである。ステンドグラスの構造緩和時間は人類史の時間スケールよりずっと長い [119]。

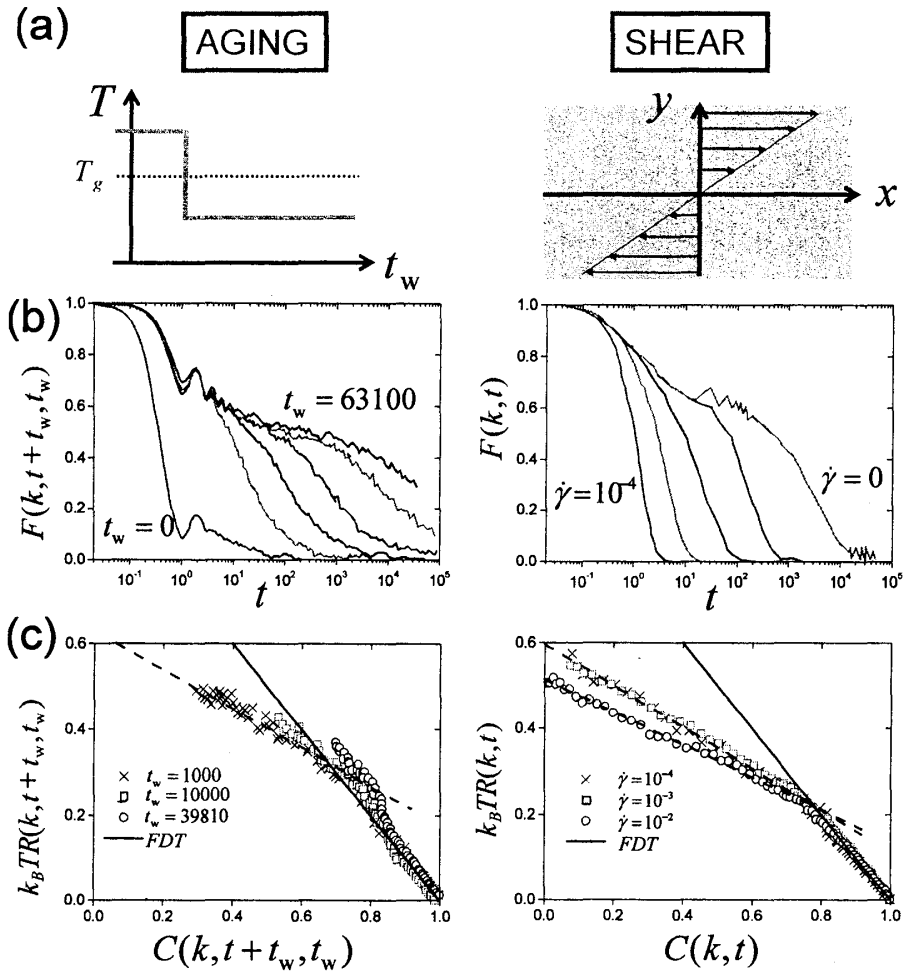


図 3.7: エージング系とシア系との類似性。(a) 高温で平衡状態にある系を、ガラス転移点以下に急冷した時の系の緩和が、急冷時刻から測った系の「年齢」(待ち時間) t_w に依存する。これがエージングである。速度勾配(シア)のある系では、緩和はシア速度 $\dot{\gamma}$ に強く依存する。(b) 左図はエージング系における相関関数 $F(k, t + t_w, t_w)$ の t_w 依存性 [121]。右図はシア系における $F(k, t)$ の $\dot{\gamma}$ 依存性 [122]。(c) 1 で規格化した相関関数と、それに対応する応答関数の時間積分をプロットした結果。実線は、FDT が成立する場合の傾き -1 の直線である。エージング系 [121] もシア系 [123] も、長時間で FDT が破れ、実効的な温度が実際の温度よりも高くなる。

(2.1.31) を時間について 0 から t まで積分して、

$$R(k, t) = \frac{1}{k_B T} \{C(k, 0) - C(k, t)\} \quad (3.2.2)$$

を得る。ここで、 $R(k, t) = \int_0^t dt' \chi(k, t')$ である。 $C(k, t)$ に対して $k_B T R(k, t)$ をプロットすれば、傾き -1 の直線となる筈である。図 3.7(c) を見ると、短時間では FDT は確かに成立しているが、長時間では傾きが小さくなっている。このことは、式 (3.2.2) を温度の定義とみなせば、実効的な温度 T_{eff} が、長時間で T よりも高くなることを意味している。エージング系とシア系の大きな違いは、前者が非平衡非定常状態にあるのに対して、後者は非平衡定常状態である点である。従ってシア系の方が理論的にも実験的にも、より取り扱いやすいと予想される。

シアのある過冷却液体の系統的なシミュレーションは、山本らによって行われた [36, 38]²⁵。

²⁵ 前節で述べたガラスの動的相関長を、初めてシミュレーションで定量化したのも彼らである。驚くべきこ

その後、FDT の破れを始めとして様々な研究が報告されているが [123, 124]、理論研究はまだ始まったばかりである。ここでは、筆者も関わった MCT によるアプローチを紹介する [122, 125–128]。ここでは簡単のため、コロイド分散系を考えよう。式 (2.1.16) にシアによる対流項を加えた式、

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = & -\nabla \cdot \mathbf{v}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}, t) \\ & + D_0 \nabla \cdot \left\{ \nabla \rho(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{k_B T} \rho(\mathbf{r}, t) \nabla \int d\mathbf{r}' v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho(\mathbf{r}', t) \right\} + f_\rho(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (3.2.3)$$

が出発点である。右辺第 1 項がシアによる対流を表す項である。これから $F(k, t)$ に対する閉じた方程式を導出するためには、式 (3.2.3) に、2.1.2 節で述べた、場の理論を用いた MCT 導出の手続きを施せば良い。2.1.2 節と大きく異なるのは、シア系では FDT が成立しないので、応答関数を相関関数で置き換えることができない点である。しかし、第 4 章で詳述する微妙な困難のために、応答関数と相関関数に対する連立方程式を導出することは難しい。そこで、ここでは思い切って FDT の成立を仮定する。以下に示すとおり、この近似を用いても、shear thinning を定性的に理解することは十分にできる。もう 1 つの大きな違いは、対流のために空間並進対称性が破れる、即ち、 $\langle \delta \rho_{\mathbf{k}}(t) \delta \rho_{\mathbf{k}'}^* \rangle \neq \langle \delta \rho_{\mathbf{k}}(t) \delta \rho_{-\mathbf{k}} \rangle \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$ となる点である。シア流は、流れ方向に座標軸を歪ませるからである。しかし、この歪んだ座標系で物理量を観測すれば、空間並進対称性が回復される。これを数式で表すと、 $\langle \delta \rho_{\mathbf{k}}(t) \delta \rho_{\mathbf{k}'}^* \rangle = \langle \delta \rho_{\mathbf{k}_t}(t) \delta \rho_{\mathbf{k}'}^* \rangle \delta_{\mathbf{k}_t, \mathbf{k}'}$ となる。ここで、 $\mathbf{k}_t = (k_x, k_y + \gamma k_x t, k_z)$ は、シアによってアフィン変換された波数ベクトルを表す。以上の違いに留意したうえで導出される方程式は、シア中で定義した相関関数 $F(k, t) \equiv \langle \delta \rho_{\mathbf{k}_t}(t) \delta \rho_{-\mathbf{k}} \rangle / N$ に対して、

$$\frac{dF(k, t)}{dt} = -\frac{D_0 k_{-t}^2}{S(k_{-t})} \left\{ F(k, t) + \int_0^t dt' M(\mathbf{k}_{-t}, t - t') \frac{dF(k, t')}{dt'} \right\} \quad (3.2.4)$$

となる。右辺の記憶関数は、

$$M(\mathbf{k}, t) = \frac{S(k_{-t})}{2\rho_0 k k_t} \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} V_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) F(\mathbf{q}_t, t) F(\mathbf{p}_t, t) V_{\mathbf{k}_t}(\mathbf{q}_t, \mathbf{p}_t) \quad (3.2.5)$$

と表される。ここで $\mathbf{p} = \mathbf{k} - \mathbf{q}$ である。所々に時間に依存した波数が現れる以外は、平衡系の MCT である、式 (2.6) と数学的構造は全く同じである。記憶関数の中では、一度相互作用した密度揺らぎのペアが、時間と共に拡散とシアによって流されて、しばらく後に再び相互作用をすることを反映して、波数がアフィン変換されている。式 (3.2.4) の解と、粘性係数に対する MCT 方程式を用いれば、粘性係数が求められる。2 次元の剛体球コロイド分散系に対して、具体的な数値解析を行った結果を図 3.8 に示す。横軸は、シア速度と拡散の時間スケールの比である Peclet 数 $Pe = \gamma \sigma^2 / D_0$ を取った。山本らが示したとおり、 Pe が大きいところで、 $\eta(\dot{\gamma}) \approx \dot{\gamma}^{-\nu}$ ($\nu \approx 1$) となっている。この shear thinning は、シアによるアルファ緩和時間の急激な減衰に由来する。式 (3.2.4) の解からアルファ緩和時

とに、この 2 つのパイオニア的な業績は同じ論文に収められている [36]。

間を見積もると、ガラス転移点近傍では、

$$\tau_{\alpha}^{-1}(\dot{\gamma}) = \tau_{\alpha}^{-1}(0) + A\dot{\gamma}^{\nu} \quad (3.2.6)$$

のように変化していることがわかる。 A は定数である。図3.8で、shear thinningが、Peclét数が非常に小さいところから始まっていることに注意して欲しい。低密度でのコロイド分散系で shear thinning が、 $Pe \approx 1$ で見られることと対照的である。低密度コロイド分散系では、コロイド粒子の自己拡散による構造緩和と、シアによる構造の破壊の競合によって、thinning が起こる。これに対してコロイドガラスでは、協調的な集団運動を壊すためには、 $\dot{\gamma} \approx \tau_{\alpha}^{-1}$ 程度の非常に小さいシアで十分なのである。興味深いことに、シアは1方向の流れであり、強い異方性を持つにもかかわらず、系の応答はほとんど等方的である。構造因子にも相関関数の緩和にも、異方性はほとんど見られない [122]。わずかなシアが、交通渋滞を起こしているコロイド粒子の集団運動にとっては蟻の一穴となって、等方的な緩和が劇的に引き起こされるのである。

以上は、定常シアについての議論であった。振動シアの場合はどうか。コロイドガラスなどのSGMの代表的な実験方法は、 $\gamma(t) = \gamma_0 \sin \omega t$ で表されるような振動シアを系に加えて、その粘弾性挙動を調べることである。シア $\gamma(t)$ に対する線形応答関数である、複素弾性率 $G^*(\omega)$ を観測すれば、そこから熱平衡状態におけるSGMのダイナミクスの情報が得られる。しかし、この節の始めに述べたように、SGMを含むガラス系

はシアに対して非常に敏感であり、応答に強い非線形性が現れるため、線形領域での観測は容易ではない。しかも、普通の粘度計で、ガラス転移に特徴的な数桁に及ぶ幅広い周波数帯、とりわけ、アルファ緩和に対応する低周波領域をカバーすることは難しいことが多い。そこで、周波数と共にシア振幅 γ_0 もコントロールパラメータとして積極的に用いて、非線形応答の情報から系のダイナミクスをプローブすることができないだろうか [130]。SGMに対する非線形応答の実験は、かなり古くからある。いくつかの典型的なSGMに対する、 $G^*(\omega)$ の γ_0 依存性を示したのが図3.9である。いずれの系においても、貯蔵弾性率 (G') は shear thinning²⁶を示すが、損失弾性率 (G'') には、thinningの前に大きなピークが現れる。このピークの起源は何だろうか。今まで shear thickening (strain hardening) 説を筆頭に、様々な説明が提案されてきたが、決定的な解答はなかった。しかし、式 (3.2.6) を見れば答えは明らかである [125]。 G'' の線形粘弾性実験では、アルファ緩和時間に対応してピークが $\omega = 1/\tau_{\alpha}$ に現れる筈である。このことは、 ω を固定して γ_0 を変化させ

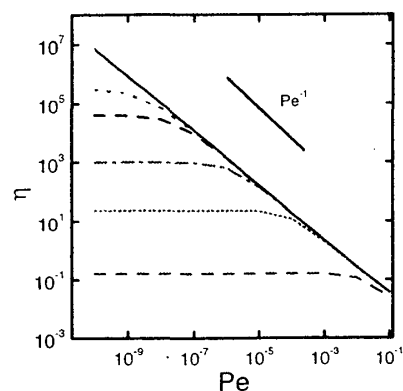


図 3.8: ガラス転移点近傍における粘性係数のシア依存性。 $\varepsilon = |(\phi_c - \phi)/\phi_c| = 10^{-5} \sim 10^{-3}$ の範囲で、様々な ε に対して、MCTの結果をプロットした。下から上へ、 ϕ が ϕ_c に近づくに従い、 $\eta \approx 1/\dot{\gamma}$ で表される強い thinning が現れる。

²⁶ 正確には、 γ_0 に対する応答の場合は strain softening と呼ぶ

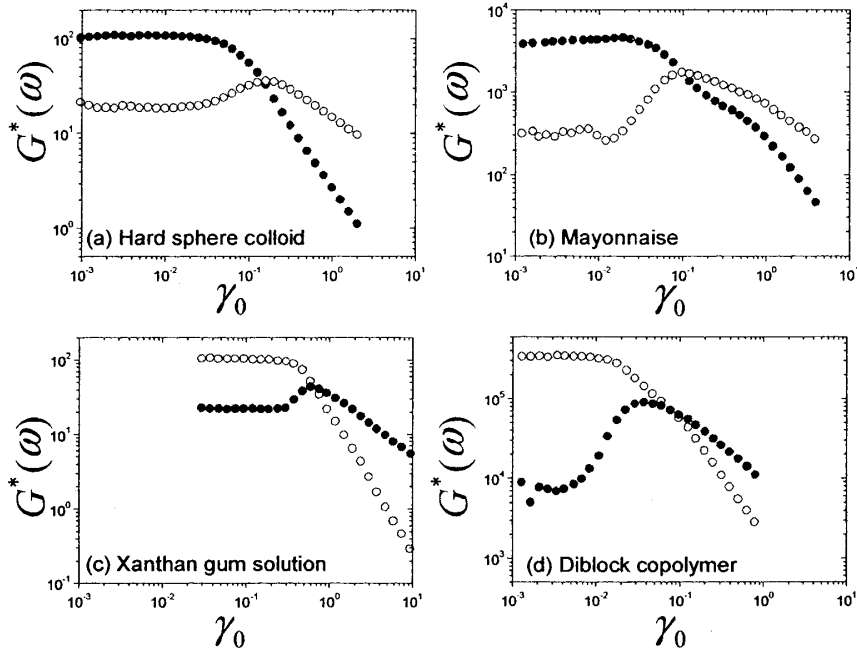


図 3.9: 様々な SGM に対する粘弾性のシア依存性。周波数を固定して、シアの振幅 γ_0 をスイープさせて複素弾性率 $G^*(\omega)$ (dyne/cm²) を観測した結果。白抜きの円が貯蔵弾性率 $G'(\omega)$ 、塗りつぶされた円が損失弾性率 $G''(\omega)$ を表す。ここに示したのは、(a) ガラス転移点付近の剛体球コロイド分散系 [125]、(b) マヨネーズ [129]、(c) キサンタンガム溶液 [130]、(d) ジブロックコポリマー [131] に対する実験結果である。

ば、(式 (3.2.6) で $\nu \approx 1$ として) $\omega \approx |\dot{\gamma}| \approx \omega \gamma_0$ が成り立つところで、つまり $\gamma_0 \approx 1$ 付近でピークが現れることを示している。これは、まさに図 3.9 の結果に他ならない。

この簡単な結論は、MCT を用いて、より定量的に確かめることができる。そのためには、式 (3.2.4) で定数であったシア速度 $\dot{\gamma}$ を、 $\dot{\gamma}(t) = \gamma_0 \omega \cos \omega t$ で置き換えればよい。この結果得られる $F(k, t)$ を、複素弾性率に対する MCT 方程式をシア系に拡張した式である、

$$G_{NL}^*(\omega, \gamma_0) = \frac{k_B T i \omega}{2} \int_0^\infty dt \int \frac{dk}{(2\pi)^3} e^{i\omega t} V(k) F^2(k, t) V(|k(t)|) \quad (3.2.7)$$

に代入すれば、非線形複素弾性率が計算できる [125]。ここで、 $V(k) \equiv \rho_0 k_x S^{-2}(k) S'(k)$ は複素弾性率に対するバーテクス関数である。実は、式 (3.2.7) もかなり粗い近似である。実験で測定されているのは、 $\gamma(t)$ に対する非線形応答である。当然、 $\gamma(t)$ の高次の項からの寄与がある筈で、これらは $e^{2i\omega t}$ 、 $e^{4i\omega t}$... といった高調波に現れてくる筈であるが、式 (3.2.7) ではそれらを無視している。つまり、シアの効果は γ_0 を通してのみ効いてくると仮定している。しかし実験によると、SGM の多くの系では、高調波の寄与はそれほど大きくなく、10–20% であると見積もられているので悪い近似ではない [130]。式 (3.2.4) と式 (3.2.7) から得られた複素弾性率を、 γ_0 と周波数の関数として表したのが図 3.10 である。 $G_{NL}''(\omega, \gamma_0)$ に対する図では、 $\gamma_0 = 0$ で、 ω 方向に幅広い谷が現れているが、これがベータ緩和領域に対応している。また低周波側での大きなピークは、アルファ緩和ピークである。 ω をベータ緩和領域に固定して、シアを大きくしていくと、確かに $\gamma_0 = 1$ 付近で大きなピークが現れていることがわかる。実験で測定できる周波数領域は、多くの場合このベータ緩和領域である。これが今まで、 $G''(\omega)$ の γ_0 依存性に、ピークが普遍的に観測さ

れた理由である。

ピークの原因は極めて単純であることがわかった。これをヒントに、非線形粘弾性実験を、SGM の物性測定に積極的に生かすことが可能になる。我々が実験で知りたいのは、アルファ緩和領域である。なぜなら、多くの SGM の実験で観測されるのは、ベータ緩和に対応した緩やかで変哲もないスペクトルばかりで、これから定量的に系を特徴づけることは難しいからである。上の議論によれば、複素弾性率の周波数は、アルファ緩和時間でスケールされる。つまり、低周波数領域での測定が難しければ、 γ_0 を調節して τ_α を小さくし、そこでシア速度 $\dot{\gamma} = \gamma_0 \omega$ を固定した状態で、周波数測定をすればよいのである [118]。我々はこの原理を、式 (2.2.14) の time-temperature superposition (TTS) に倣って、strain-rate-frequency superposition (SRFS) と呼んでいる。この SRFS は、アルファ緩和領域では、緩和関数や複素弾性率が $\tau_\alpha(\dot{\gamma})$ でスケールできて、

$$G_{NL}^*(\omega, \gamma_0) = G^*(\omega \tau_\alpha(\dot{\gamma})) \quad (3.2.8)$$

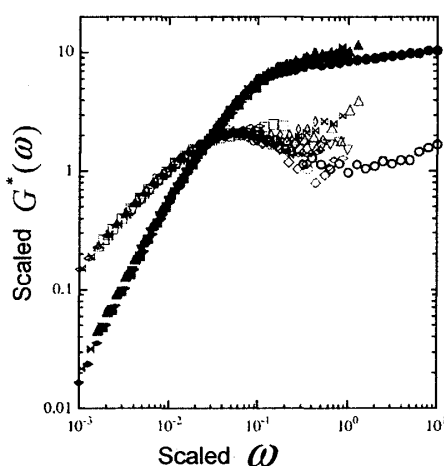


図 3.11: ハイドロゲルコロイド分散系に対して測定した SRFS。様々な $\dot{\gamma}$ に対し、複素弾性率を周波数の関数として測定し、周波数を式 (3.2.6) の τ_α でスケールしてプロットした。 $\dot{\gamma}$ が小さいと観測できない、アルファ緩和とピークが再現される。(文献 [118] より)

つまり、式 (3.2.8) は厳密には成立しないのである。KWW 指数は、 $G''(\omega)$ のアルファ緩和とピークの高周波側の傾きに反映される。シアがある場合には、図 3.11 のピークの右側の

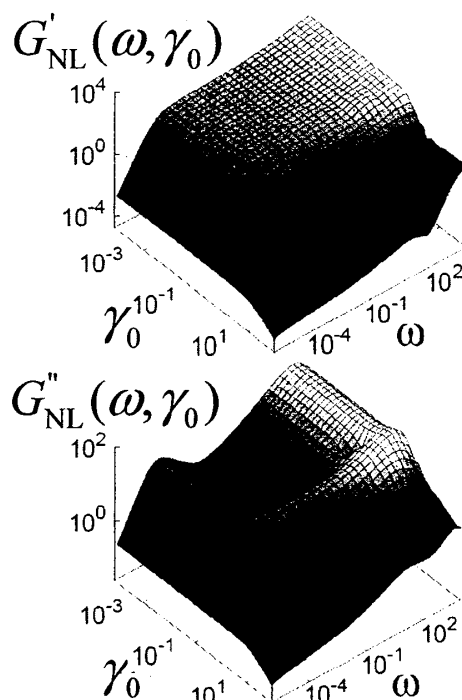


図 3.10: ガラス転移点近傍における、剛体球コロイド分散系に対する、貯蔵弾性率 $G'_{NL}(\omega, \gamma_0)$ と損失弾性率 $G''_{NL}(\omega, \gamma_0)$ の周波数とシア依存性 [125]。

と書けることを意味している。図 3.11 は、典型的な SGM であるハイドロゲルコロイド分散系に対して、SRFS を検証した結果である。線形応答測定では観測できない、アルファ緩和領域がはっきりと再現されている。

ところで、MCT では、TTS が厳密に成立することを 2.2.1 節で述べたが、SRFS は MCT のレベルでも近似則に過ぎない。MCT は、アルファ緩和領域において KWW 則 (式 (2.2.15)) を正しく予測することを、2.2.1 節で述べた。KWW 指数 β_k は、通常の SGM では 0.5 ~ 0.8 である。ところが、系にシアをかけると、 β_k が 1 へと変化する。このことは、実験 [132] やシミュレーション [123] で確かめられているだけでなく、MCT でも予測される [126]。

傾きがやや陰しくなる筈である。しかし、図からも明らかなように、現在の実験精度は、KWW 則に現れる筈の SRFS の破れを予想できるほど良くない。それよりも、アルファ緩和とピークを SRFS によって再現できたことの意義は大きい。これによって、今まで測定が難しかったアルファ緩和の情報を、少なくとも定性的に得ることができるからである。近年、SGM のガラスからゲルへのクロスオーバー [133] や、生きた細胞のレオロジーに現れるガラス的な振舞い [14] が盛んに研究されている。非線形レオロジーと SRFS は、このような問題に有効な研究手段の 1 つになると期待される。

以上、MCT がガラスのレオロジーを少なくとも定性的に説明できることがわかった。その導出方法からも明らかなように、この理論は簡単化のために多くの粗い近似を用いている。まず、FDT を仮定しているために、図 3.7(c) に示した FDT の破れを記述することはもとよりできない。また、ここで論じた MCT は、一定シアが掛けられたときの非平衡定常状態に対して成立する理論である。この理論を、シアが振動型である場合にも応用したが、流速場が時間に依存する非定常過程に、同じ議論をそのまま適用することは、厳密にはできない。

最近、射影演算法を用いて、非定常シア系を扱う方法が、Fuchs らのグループによって議論された [128]。彼らは、時刻 $t = 0$ でシアを印加した後の、長時間でのダイナミクスを記述する MCT 方程式を導出した。彼らの理論は、我々のそれと異なり、FDT を仮定しておらず、故により「厳密な」議論である [127]。しかし、シアの印加後のエージングとシアによる非線形性の双方が、同時に理論に取り込まれているので、定常状態の理論ではない。彼らの MCT は初期値問題には強力であろう。この節の最初に述べたように、ガラスの強い shear thinning は降伏

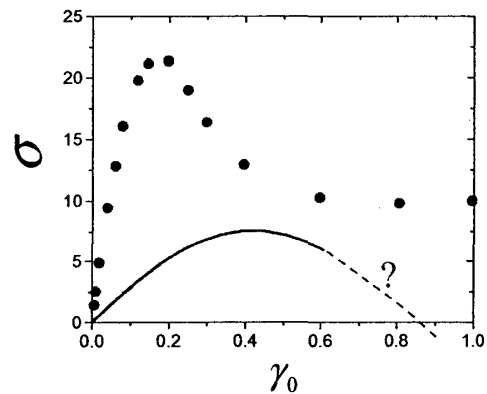


図 3.12: 剛体球コロイドガラスに対して、シア γ_0 に対する応力応答をプロットした。応力は、 $k_B T / \sigma^3$ を単位としている。点は実験の結果 [134]、線は MCT による計算結果である [128]。 γ_0 が大きいところで、MCT が破綻するらしい。

応力の存在を示唆している。しかし、降伏応力とは、($\dot{\gamma}$ ではなく) γ に対する弾性体的な応答が破綻するところでの応力を指す。これを見るためには、シアを初期時刻に与えたときの応力 $\sigma(\gamma)$ を、彼らの MCT を用いて計算すればよい。この解析の結果を図 3.12 に示す。定性的には、降伏応力測定に特徴的な、 γ が小さい領域での応力の立ち上がりとピークを正しく捉えている。しかし、 γ が大きい領域で応力が負となるなど、非物理的な結果も予測しており、深刻な問題も抱えているようである。

3.3 多原子分子や高分子

MCT は最初、1 成分単原子分子に対して定式化されたが、現実の 1 成分系液体は簡単に核生成し結晶化するために、ガラス転移は観測されない。その後、MCT はより現実的な 2 成分系に拡張され [9]、シミュレーションとの定量的な比較が可能となった。一方、実

験でガラス転移が観測される系のほとんどは、多原子分子あるいは高分子系である。これらの系は分子内自由度が存在するために、MCT 方程式は非常に複雑になる。2 原子分子や楕円体、ロッド状コロイド (タバコモザイクウィルスのような物質を考えよ) の場合については、内部自由度を MCT に取り込む方法は 2 つある。1 つは、重心とその周りの回転の座標系に分けて表示する方法 [135]、もう一つは分子や棒状高分子を、原子の集合体として捉え、分子の内部自由度を、繋がっているという拘束条件下におかれた単原子として扱う、相互作用サイト表示法である。前者は、数値解析をするのが、ほとんど不可能なほど複雑となることが知られている。最近、鄭らは後者の方法で MCT を定式化し、単原子分子から成る過冷却液体中に置かれた 1 つの 2 原子分子 [136] や、高分子溶融体 [137] のガラス転移点近傍でのダイナミクスを説明した。この方法の利点は、2 原子分子に限らず、任意の多原子分子にも応用することが原理的に可能である点、そして現実的な計算時間で数値解析を行うことが可能である点である。高分子系の場合については、絡み合いの効果が重要であるが、その効果は 2.2.3 節で示したように、MCT で完全に捉えることはできない。しかし、ガラス転移点近傍では、排除体積効果の方が大きいので、高分子鎖の長さが大きくなければ、MCT の記述で十分であると思われる。

3.4 引力ガラス

ほとんどの過冷却液体のスローダイナミクスの原因は、分子の排除体積効果である。これは分子間に斥力相互作用があるからである。多くの分子では短距離斥力相互作用の他に、長距離まで及ぶ弱い引力相互作用が存在するが、密度が高い状態では、ガラス転移の本質を変えるほど大きな効果はない。かつて Chandler らが主張した様に、通常の液体 (そして過冷却液体) においては短距離斥力が重要で、長距離引力はそれに対する摂動とみなすことができるのである [138]。しかし、この引力が十分に強く、かつ短距離である場合には、事情が変わってくる。例として、以下のような相互作用を考えよう。

$$v(r) = \begin{cases} \infty & (r < \sigma) \\ -U & (\sigma < r < \sigma + \Delta), \\ 0 & (\sigma + \Delta < r) \end{cases} \quad \Delta \ll \sigma \quad (3.4.1)$$

U は引力相互作用の深さを表す。特に、 U が熱エネルギー $k_B T$ よりも大きく、かつ短距離 ($\Delta \ll \sigma$) の場合が興味深い。 T が大きい極限は、剛体球系に相当している。この場合には、 $\phi_g \approx 0.57 \sim 0.61$ で、ガラス転移が起きるのであった。これは分子が作る鳥籠構造のために、お互いに通り抜けることができなくなるために起こる転移であることは、今まで説明してきた通りである。しかし、 U を大きくしていく、または温度を下げていくと、分子はお互いぴたりとくっついて結合してしまう。すると分子が作っていた鳥籠にわずかに隙間ができ、どの分子とも結合しなかった分子は、鳥籠から逃げ出せるようになる。即ちガラスが「融ける」。さらに U が大きくなると、今度は強い引力相互作用のために、ほとんど分子が結合して運動が凍結してしまう。つまり再びガラス化する。この有様を模式

的に描いたのが、図 3.13(a) である。温度が高い極限では、斥力相互作用がガラス転移の主要な機構であるため、そのガラス状態は斥力ガラスと呼ばれる。一方、低温側でのガラス状態を引力ガラスと呼ぶ。そしてその中間には液体状態があり、いわゆるリエントラント領域が存在しうる。

Götze らのグループは、MCT を用いてこの斥力-引力ガラス遷移を预言した [140]。彼らは、MCT のインプットとして、相互作用が式 (3.4.1) で与えられる系に対する $S(k)$ を液体論により計算し、それを用いてガラス転移点 (正確には MCT 臨界点) を求め、図 3.13(a) に示したような動的相図、つまりガラス転移線を温度と密度の関数として描いた。そして、 Δ が十分に小さければ、このリエントラント領域が存在すること、さらに引力ガラス線を高密度側に外挿すると、ある密度でいくつかの動的な特異点が現れることなどを预言したのである。この特異点上では、通常のガラス転移で代数的な緩和を示す筈のベータ緩和が、 $-\ln t$ で表される非常に遅い緩和へと変化することもわかった [141]。

程なくして、これらの一連の予想は実験により確認された [133, 142]。原子や分子で相互作用を望む通りにコントロールすることは非常に難しいが、コロイド分散系では、相互作用を容易に変化させることができる。最も簡単な引力相互作用の調節方法は、コロイド分散系に高分子を分散させて、朝倉-大澤相互作用 (AO 相互作用、枯渴引力相互作用) を引き起こすことである [143]。図 3.13(b) に示したように、高分子の慣性半径 R_g が、コロイド粒子の直径 σ よりも十分に小さい場合、高分子は 2 つのコロイド粒子の間に入り込むよりも、外に居たほうが体積を稼げる分だけ、エントロピーが大きい。つまり、2 つのコロイド粒子の隙間とその外側の間に浸透圧差が生じる。結果としてコロイド粒子はくっついた方が安定となる。これが AO 相互作用である。その相互作用の幅 Δ は R_g で決まり、相互作用の深さ U は高分子密度で決まる²⁷。実験による、斥力-引力ガラス遷移の検証は、このようなコロイド-高分子系に対して行われたのである。その後、シミュレーションも盛んに行われ、引力ガラス線上の特異点での振舞いも含めて、MCT の预言どおりの結果

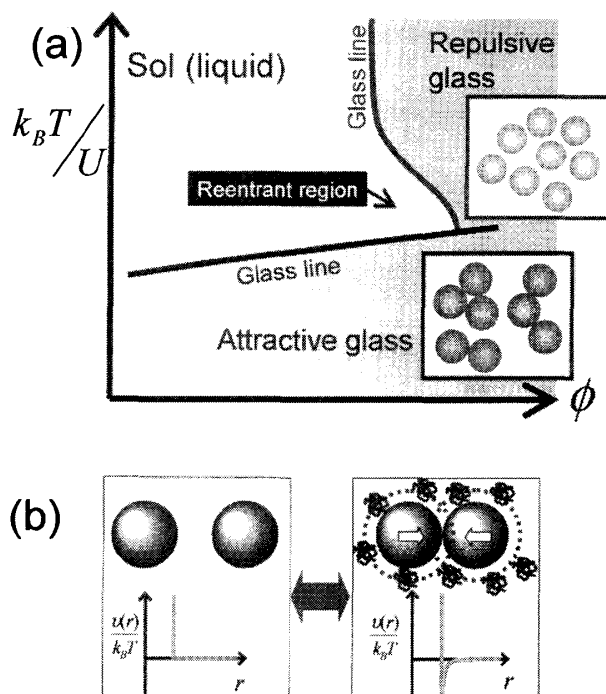


図 3.13: (a) 短距離引力相互作用を持つコロイド分散系における、動的相図。高温の極限が剛体球系に対応する。引力が大きくなると、ある点で斥力ガラスから引力ガラスへ遷移する。(文献 [139] より) (b) コロイド間短距離引力を制御する方法。剛体球コロイド分散系に中性高分子を分散させることにより、AO 相互作用を誘引することができる。

²⁷ 分散させるのが高分子である必要は全くない。例えば極めて小さい剛体球コロイドを、大きなコロイド系に分散させても全く同じことが起きる [144, 145]。

が確認された [146]。このように理論が先行して現象を予言し、実験が後を追ってそれを検証することは、ガラス転移研究史上極めて異例のことであり、MCT の強力さを示す格好の話題となった。

3.5 コロイドゲルとガラス転移

熱力学的準安定性とスローダイナミクスで特徴付けられる物理現象は、ガラス転移だけではない。ゲルはその典型例である。ゲルとは、高分子やコロイドが結合し、ネットワーク状の構造を安定に保っている状態を言う。ゲルは、結晶のような秩序を持たず、またそのダイナミクスは一般に非常に遅い。ゲルは構成要素間の相互作用の特徴により、2 種類に大別される。1 つは、高分子の架橋やコロイド粒子の凝集において、構成要素間の引力が強く、結合が永久に固定化される不可逆ゲル (化学ゲル)、もう 1 つは、引力相互作用が弱く、熱揺らぎによって構成要素が、可逆的に結合・離散することができる可逆ゲル (物理ゲル) である。ゲル化の生成過程やダイナミクスは、今でも十分な理解が得られておらず、ソフトマター研究の重要な課題である。

ここでは可逆ゲル、特に構成要素が球状コロイドである、コロイドゲルに注目しよう。前節では、剛体球コロイド系のガラスにおいて、コロイド粒子間に強い引力 U を誘引すると、コロイド粒子間の引力による運動の凍結、つまり引力ガラス転移が引き起こされることを述べた。この引力ガラスは、高密度における一種の可逆ゲルとみなすこともできるのではないだろうか。一方、過去のゲルの研究はもっぱら、低密度領域が興味の対象であった。この領域で、コロイド粒子間の引力相互作用 U が、 $k_B T$ に比べて強くなると、コロイド粒子は互いに結合し、フラクタル状のクラスターとなる。そのクラスターはやがて凝集によりパーコレートし、ネットワーク構造を作る [147]。この低密度におけるゲル化現象は、理論や実験、シミュレーションにより、よく調べられている [133]。

では、ガラス転移的な描像が有効な高密度領域と、パーコレーション的な描像が有効な低密度領域の中間の密度領域では、何が起きているのだろうか。前節の図 3.13(a) で示した引力ガラス線は、 U (あるいは温度) に非常に敏感で、低密度側に大きく伸びている。この引力ガラス線を低密度側に外挿した先には、どのような状態が存在するのだろうか。

そこでこの節では、高密度における引力ガラスから出発して、密度を下げたときの、系のダイナミクスの変化について考察する。

3.5.1 相分離とゲル化

引力ガラスを低密度側に外挿していくときに、無視できなのが、系の熱力学的な状態である。引力と密度が示強変数であるコロイド分散系は、通常の分子系の巨視的なモデルであり、従って当然、気・液・固体の 3 相の状態を持ちうる²⁸。式 (3.4.1) で与えられるよ

²⁸ コロイド系の気相は、ゾルと呼ばれる。

うな、短距離の引力相互作用を持つコロイド分散系の熱力学的相図を、模式的に描いたのが、図 3.14 である [148]。この図は、教科書で見慣れている相図と、若干異なっていて、気体・固体の 2 相共存線の下に、気液共存線やスピノーダル線が隠れてしまっている。つまり、引力相互作用が短距離である系では、液体相が安定に存在しない。これは、引力が短距離であるため、並進エントロピーと引力ポテンシャルエネルギーの拮抗が強く抑えられてしまい、気体と液体の共存ができなくなるためである [148]。逆に、通常の分子間力のように、分子サイズと同程度、あるいはそれより広い領域に及ぶ弱い長距離引力を持つ系では、気液共存線が、気固共存線よりも高温側にせり出して、我々になじみの深い、気・液・固相の 3 相を持つ相図となる。

図 3.14 には、この熱力学的相図の上に、前節で述べたガラス転移線、即ち動的相図を重ねて描いてある。高温の極限では、系は剛体球系とみなすことができるから、固相である密度領域にガラス転移点が存在する。

温度を下げていくと、ガラス転移線は、ほとんど垂直に降りていくが、ある温度で、ガラス転移線が高密度側に僅かに移動した後、さらに低温で低密度側に大きく変化する。これが前節で述べた、斥力-引力ガラス遷移である。この図からわかるように、この引力ガラス線を低密度側に外挿すると、気液スピノーダル線にぶつかってしまう。本来、スピノーダル線より下にクエンチしたコロイド分散系は、秩序化過程を経て、気体と液体の共存状態へと遷

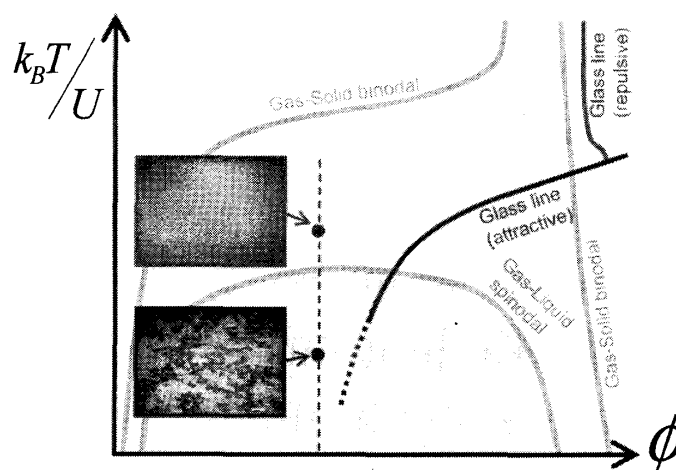


図 3.14: 短距離引力相互作用を持つコロイド分散系の相図。気液のスピノーダルが、気固の共存線の下に隠れている。ガラス転移線(動的相図)を重ねて描いた。高温高密度の線は斥力ガラス線である。温度が下がると、図 3.13(a) に示したリエントラント領域を経て、引力ガラスへと遷移する。さらに低密度側では、気液スピノーダル線と交叉する。写真はスピノーダル線を挟んで用意した、2つのコロイド分散系の定常状態の様子。スピノーダル線の高温側では一様なゾル相であるが、低温側では秩序化過程が凍結したパターンが見られる。

移するはずである。しかし、この図は、秩序過程とガラス転移が干渉する可能性を示唆している。またスピノーダル線より上の準安定相にあっても、核生成はガラス転移と競合し、結晶化が妨げられる可能性が考えられる²⁹。スピノーダル分解による秩序化過程の途中で、ガラス転移のために、コロイド分散系の運動が凍結すれば、濃度が不均一なまだら模様のパターンを形成し、それが安定に存在するであろう。これも、一種のゲルと考えることができるのではないだろうか。つまり、コロイドゲルは、クラスター凝集体のパークレート

²⁹これが、蛋白質の結晶化を難しくしている一因であろう。分子生物学においては、散乱実験などによる蛋白質の構造の同定が行われるが、それに必要な良質な蛋白質結晶の採取は、悪名高い難問題である。蛋白質間には、短距離かつ強い引力相互作用が働いている。蛋白質溶液は、まさに図 3.14 に示したような相図を持つと考えられる。このような相図を持つコロイド分散系は、蛋白質結晶化問題を考える上でのミニマルモデルとしても重要なのだ [149]。

した状態ばかりではない。生成過程や密度の相違によって、異なるタイプのコロイドゲルができる可能性があるのである [150]。ここに述べた、秩序化過程とガラス転移の競合によるゲル化のシナリオは、以前より実験家により提唱されていた [151]。

このシナリオを確かめるために、我々は実験と MCT を用いた解析を行った [152]。体積分率を $\phi = 0.25$ 程度に調整した剛体球コロイド分散系に、高分子を加え、長時間経過した後の、静的構造因子 $S(k)$ と時間相関関数 $F(k, t)$ の双方をモニターした。図 3.14 中の写真は、高分子濃度を調整することにより得られた、スピノーダル線近傍での 2 つのサンプルの様子を表す。高分子濃度が小さい (U が小さい) と系はゾル状態であるが、高分子濃度が高い (U が大きい) とゲル構造が現れることがわかる。1 つのゾル状態 ($U/k_B T = 2.46$) と 2 つのゲル状態 ($U/k_B T = 2.89, 3.06$) のサンプルに対して、光散乱実験により $S(k)$ を測定したのが図 3.15(a) である。ゲル化と同時に長波長側に、相分離過程に特徴的な高いピークが現れることがわかる。短波長側のピークが $k_{\max} = 2\pi/\sigma$ に現れているが、これはコロイド粒子の最近接距離に対応したピークである。同じサンプルに対して、動的光散乱実験により得られた、 $F(k, t)$ のプラトーの波数依存性をプロットしたのが図 3.15(b) である。これはガラス転移で見られる非エルゴードパラメータと酷似している。

これを MCT を用いて説明できるだろうか。MCT は $S(k)$ と密度さえわかれば、非エルゴードパラメータを予言することができる。しかし今考えている系は、秩序化過程のさなかにあり、系は空間的に不均質であるため、密度を同定することはできない。そこで、密度はパラメータとみなし、実験で得られた $S(k)$ を用いて MCT の計算を行うこととした。もし、ここで観測されるゲル化が、相分離しつつある気液 2 相のうち、液相によるガラス転移であれば、 k_{\max}^{-1} 程度の大きさの密度揺らぎがガラス転移を引き起こす引き金となっている筈である。言い換えれば、 $k \gtrsim k_{\max}$ での $S(k)$ の振舞いがガラス転移を支配しているだろう。逆に、秩序化過程に特徴的な大きな揺らぎがゲル化の直接の原因であれば、 $S(k)$

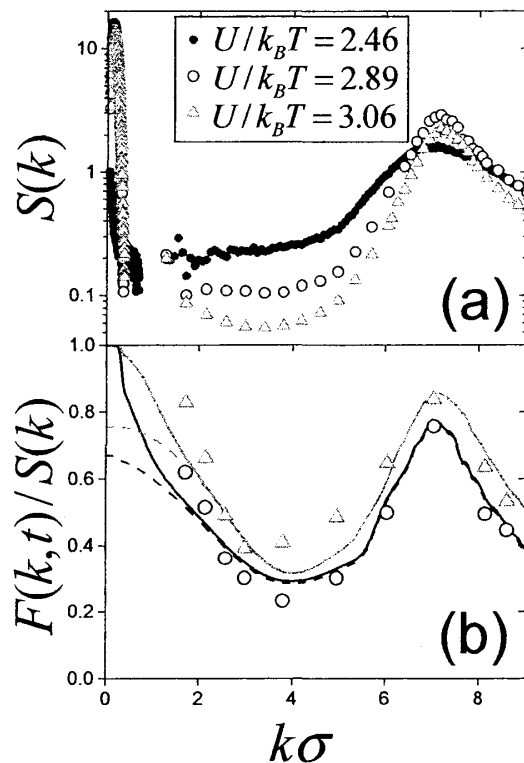


図 3.15: 体積分率 $\phi = 25\%$ の剛体球コロイド分散系に、ポリスチレン高分子を分散させた系におけるゲル化現象。(a) 静的構造因子 $S(k)$ 。高分子密度が十分に大きくなると (U が大きくなると)、長波長側にスピノーダル分解に特徴的なピークが現れる。一方、 $k \approx 7$ のピークは、隣接するコロイド粒子間の微視的な構造に由来する。(b) ゲル化した状態における $F(k, t)/S(k)$ のプラトーの波数依存性。実線は、(a) の $S(k)$ をインプットとして MCT を用いて計算した、非エルゴードパラメータ。破線は、(a) の $S(k)$ で長波長のピークを取り除いて計算した非エルゴードパラメータを表す。(文献 [152] より)

の長波長側に現れたピークが重要な役割を果たすことが期待される。これを確かめるために、 $S(k)$ に長波長側のピークがある場合と無い場合について、MCTを用いて非エルゴードパラメータを計算した。この結果が図 3.15(b) の実線と破線である。 $S(k)$ の長波長側のピークの有無に関わらず、同じ密度において、長波長側の僅かな差を除いて、ほぼ同じ形の非エルゴードパラメータが得られた。この結果は、秩序化過程における高濃度相 (液相) のガラス転移による凍結、というゲル化のシナリオを支持している。

3.5.2 低密度領域でのゲル化

もし、図 3.14 に示した気液スピノーダル線が存在しなければ、何が起こるだろうか。引力ガラス線は、スピノーダル線に干渉されずに、さらに低密度側へ外挿されるだろう。では、その先には何があるのだろうか。先に、低密度の極限では、クラスター凝集によるパーコレーションにより、ゲル化が起こることを述べた。このゲル化の描像と、低密度側に外挿された引力ガラス線近傍で起こるであろうガラス転移には、何らかの関係があるのだろうか。

スピノーダル線の位置は、コロイド粒子間の相互作用を変化させることにより調節することが可能である。最も単純な方法は、1つのコロイド粒子が同時に相互作用できる粒子の数を制限することである。例えば分子の共有結合のように、コロイド粒子の表面上に限られた領域を通してのみ、引力相互作用を持つようにすれば良い³⁰。このような相互作用は計算機上で容易に実現することができる。実際、そのようなコロイド分散系におけるガラス転移 (ゲル化) が、Sciortino のグループによって調べられている [154]。彼らは、上の方法でコロイド粒子間の相互作用を調整することにより、スピノーダル線を低密度・低温側へ押し下げ、スピノーダル線に邪魔されない状況を作った上で、ガラス線を低密度領域で計算した。そして、低密度領域でのガラス線付近のダイナミクスを系統的に調べた結果、ある密度で $F(k, t)$ の振舞いが定性的に変化することを示した。ここでは、この密度よりも低密度側の状態をゲルと呼ぶことにしよう。図 3.16(a) は、このようなガラスゲル系において、様々な密度に対する $F(k, t)$ の振舞いをプロットしたものである。そのプラトーの値 (非エルゴードパラメータ) の波数依存性をプロットしたのが、図 3.16(b) である。この図からわかるように、 $F(k, t)$ の振舞いは、通常のガラス転移と以下の点で決定的な異なる: (1) 通常のガラス転移では、ある温度 (密度) を境界にして、突然に有限の高さのプラトーが現れるが、ゲルでは温度が下がる (密度が上がる) とともに、ゼロから連続的にプラトーが立ち上がる。(2) 通常のガラス転移では、ある温度 (密度) を境界にして、全ての波数にわたって、有限のプラトーが一斉に現れるが、ゲルでは温度が下がる (密度が上がる) とともに、長波長側から徐々にプラトーが現れる。長波長側でプラトーが立ち上がり始めた時点では、短波長側ではまだ液体的な早い緩和が支配的である。(3) プラトーの立ち上がりが見られる状態における $F(k, t)$ の緩和には、目立ったアルファ緩和とベータ緩和の

³⁰ 最近、このようなコロイド粒子が現実には作成されるようになった [153]。

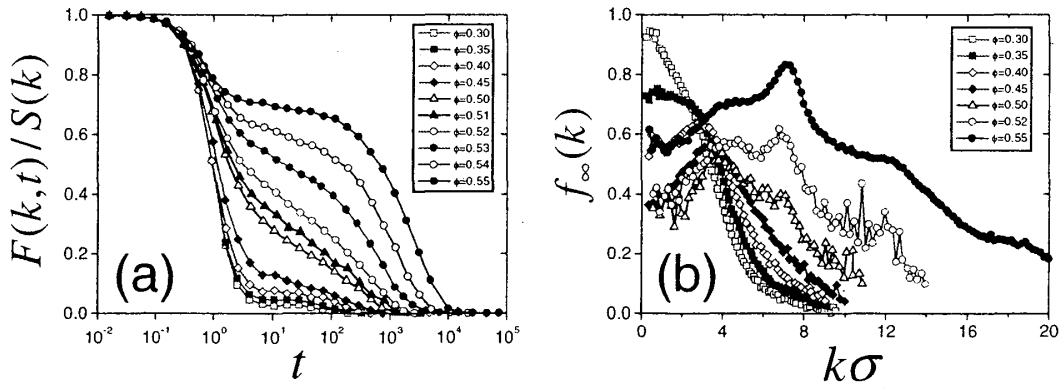


図 3.16: 4 個以上が同時に相互作用できない拘束条件下におかれた、短距離引力相互作用を持つコロイド分散系のダイナミクスを、広い範囲の密度領域に対して、シミュレーションにより調べた結果。(文献 [154] より) (a) 密度相関関数。波数は $k\sigma = 8$ に選んである。(b) 非エルゴードパラメータの波数依存性。

違いは見られず、長時間にわたる代数的な緩和を示す。このゲルの振舞いは、パーコレーション描像に従う低密度のコロイドゲル系において観測される振舞いと定性的によく似ており [155–157]、ガラスからゲルへのクロスオーバーを示している可能性がある。

では、これを MCT を用いて説明することは可能であろうか。実は、上記の (1)–(3) のゲルの特徴のうち、(1) と (3) については、MCT 理論の萌芽期に丹念に調べられたモデル系の持つ特徴にそっくりである。Götze らは、MCT 方程式の一般化として、以下のような方程式を考えていた [49]。

$$\begin{cases} \frac{\partial \phi(t)}{\partial t} = -\gamma \phi(t) - \int_0^t dt' m(t-t') \frac{\partial \phi(t')}{\partial t'} \\ m(t) = \lambda_1 \phi(t) + \lambda_2 \phi^2(t) \end{cases} \quad (3.5.1)$$

ここで、 $\phi(t)$ は、密度相関関数のような 2 体相関関数、 $m(t)$ が記憶関数である。この式では、簡単のために波数依存性は一切無視してある。MCT が誕生した当時は、計算機能力の限界により、波数積分を含む式 (2.1) の数値解析が困難であったために、このような単純化した方程式を土台にして、MCT が示す漸近的なダイナミクスが詳細に調べられたのだろう。式 (3.5.1) で記憶関数の第 1 項に、2 体相関関数の 1 次の項があることに注意して欲しい。特に、 $\lambda_1 = 0$ の場合は、式 (3.5.1) は Leutheusser 方程式と呼ばれている。Leutheusser 方程式は、本来の MCT 方程式である、式 (2.1)–(2.6) と数学的構造が同じである。そして、(1) 有限の「温度」 $\lambda_2 = \lambda_{2c}$ で非エルゴード転移をする、(2) λ_{2c} 近傍で、2 段階型を緩和を示し、ペータ緩和領域において、式 (2.2.12) で表される代数的な緩和をする、(3) λ_{2c} 近傍での、アルファ緩和時間は式 (2.2.13) で表される代数的な発散をする、など MCT の持つべき全ての特徴を備えている。さて、彼らは、Leutheusser 方程式を F_2 模型と呼び、 $\lambda_1 \neq 0$ の一般

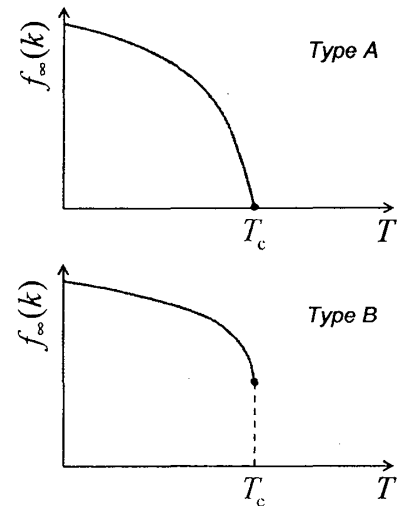


図 3.17: A 型転移と B 型転移

的な場合を F_{12} 模型と名付け、その解の数学的構造を詳細に調べた。その結果、 λ_1 の項が λ_2 に比べて相対的に大きくなっていくと、系のダイナミクスが定性的に変化することがわかった。 λ_1 が十分に小さければ、通常ガラス転移に対して MCT が予想するように、ある有限の λ_2 で、非エルゴードパラメータは一次転移的に不連続に変化する。一方、(λ_2 を小さい値に固定したまま) λ_1 を大きくしていくと、ある値を境に、非エルゴードパラメータが 0 から連続的に立ち上がる。彼らは、前者を B 型転移、後者を A 型転移と名付けた (図 3.17)。この A 型転移は、上記の (1) に述べた振舞いに他ならない。また、B 型転移から A 型転移に遷移する領域では、(3) に述べたように、 $\phi(t)$ に遅い代数的な緩和が現れる。この付近での式 (3.5.1) の解の振舞いは、まさに図 3.16(a) のようになる。以上の結果は、微視的な基礎付けはまだ存在しないものの、MCT がコロイドのゲル化を (部分的にでも) 記述できる可能性を示唆している。

ゲル系が A 型転移を示すことは、直感的には理解することができる。今考えている系は、強い短距離引力によりコロイド粒子が、離合集散を繰り返している系である。大小のクラスターが泡沫のように、かつ消えかつ結びながら拡散運動をしている。クラスター化していないコロイド粒子と、クラスター化した凝集体を思い切って、サイズ比が極端に異なる大小のコロイド粒子から成る 2 成分系とみなすことにしよう。2 成分系の MCT は、 $F(k, t)$ が $F_{\alpha\beta}(k, t)$ というように、全ての相関関数が 2×2 の行列となるだけで、基本的な数学的構造は変わらない。ここで、小粒子の成分 "S" に対する相関関数を $F_{SS}(k, t)$ とする。 $F_{SS}(k, t)$ に対する MCT 方程式における記憶関数を大雑把に書くと、

$$M_{SS}(k, t) \approx \int d\mathbf{q} \left[V_{1,\mathbf{k}}^2(\mathbf{q}, \mathbf{k} - \mathbf{q}) F_{SS}(q, t) F_{SS}(|\mathbf{k} - \mathbf{q}|, t) + V_{2,\mathbf{k}}^2(\mathbf{q}, \mathbf{k} - \mathbf{q}) F_{SS}(q, t) F_{LL}(|\mathbf{k} - \mathbf{q}|, t) \right] \quad (3.5.2)$$

のようになるだろう。 $F_{LL}(k, t)$ は、大きい粒子 (クラスター) に対する相関関数である。ここで、 $V_{1,\mathbf{k}}$ と $V_{2,\mathbf{k}}$ は、それぞれ、小さい粒子間と大小の粒子間に働く相互作用を表すパーテックス関数である。また簡単のため、 $F_{SL}(q, t)$ のような大小粒子間の相関関数は無視した。大小の粒子のサイズ比がもし十分に大きいければ、小さい粒子の時間相関関数 $F_{SS}(k, t)$ に比べて、大きい粒子の時間相関関数 $F_{LL}(k, t)$ は非常に遅く緩和する。すると式 (3.5.2) で、 $F_{LL}(|\mathbf{k} - \mathbf{q}|, t)$ は定数で近似できる。これはまさに、式 (3.5.1) に示した F_{12} 型の MCT 方程式に他ならない。荒っぽい考え方であるが、これを微視的に基礎付けすることができれば面白い。

最後に、このゲル中での動的不均一性について考えよう。ゲルのスローダイナミクスの起源は、動的不均一性よりむしろ、長時間保持される粒子の静的なネットワーク構造である。したがって純粋に動的な揺らぎをモニターする $\chi_4(t)$ などの多体相関関数の発散は抑えられることが予想される。最近のシミュレーションによると、たしかにそのようになっているようである。図 3.5.2(a) は、 $U \rightarrow \infty$ の極限である、不可逆コロイドゲルに対する $\chi_4(t)$ のシミュレーション結果である [157]。先に、 F_{12} 模型がゲルのダイナミクスを定性

的に説明できると述べた。この模型で λ_1 の線形項が、A 型転移的なゲルのダイナミクスを記述するのであった。一方、MCT と数学的に同値である、 p スピン模型に対して、 $\chi_4(t)$

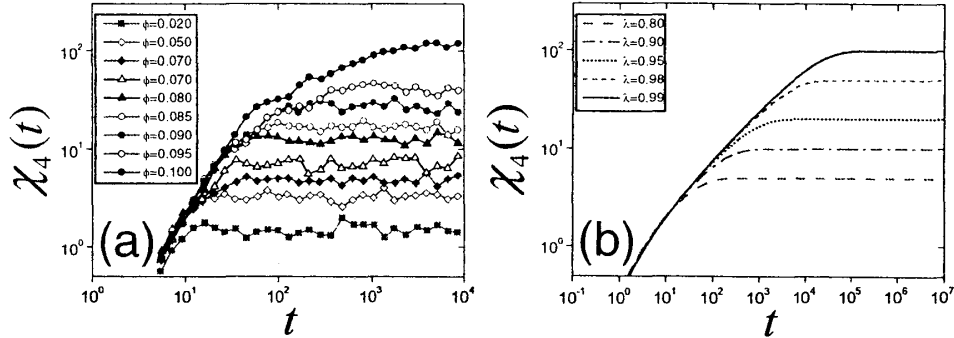


図 3.18: (a) 不可逆コロイドゲルにおける 4 体相関関数 $\chi_4(t)$ 。 ϕ は体積分率。(文献 [157] より)。(b) $\lambda_2 = 0$ とした F_{12} 模型 ($p = 2$ スピン模型) において、様々な λ_1 に対して計算した 4 体相関関数 $\chi_4(t)$ 。 $\lambda_{1c} = 1$ が MCT 臨界点に対応する。(K. Miyazaki 未発表)。

を計算できることを 3.1 節で議論した。特に $p = 2$ のスピン模型は、 F_{12} 模型で $\lambda_2 = 0$ とした場合に対応している。この場合に式 (3.1.5) を計算すると、A 型転移する系における $\chi_4(t)$ が得られる。この結果が、図 3.5.2(b) である。長時間で $\chi_4(t)$ の成長が抑えられるなど、シミュレーションの結果を、定性的によく再現していることがわかる。この結果も、MCT の枠組みの中で、ゲル化のダイナミクスを捉えることができる可能性を示唆している。

3.6 サイズ比が大きい 2 成分系

3.4-3.5 節の議論では、溶媒や、コロイド粒子間の AO 相互作用を媒介する高分子は連続体として扱っていた。それらのダイナミクスは、コロイド粒子のそれに比べて十分に早いとして、断熱近似により無視していたのである。溶媒分子については、この近似は妥当に思われる。しかし、AO 相互作用の媒体である高分子あるいは小粒子は、コロイド粒子の 5-10% 程度の大きさであり、それらのダイナミクスを断熱近似により無視するのは少々無理があるようである。この断熱近似をしなければ、系をサイズ比が大きい大小の粒子から成る 2 成分系として、まともに扱わなくてはならない。

これまで、サイズ比がそれほど大きくない 2 成分系については、MCT の解析がいくつかあった [9, 82, 160]。サイズ比は最も大きい場合でも、 $\sigma_L/\sigma_S \approx 1.7$ 程度であった (σ_L 、 σ_S は、それぞれ大小粒子の直径)。その結果は、定量的な違いはあるものの、1 成分系に対する MCT が予想するダイナミクスと、劇的には異ならない。さらに σ_L/σ_S を大きくしていくと、小粒子は大粒子に対して、AO 相互作用の媒体としての役割を果たす筈である。しかし、小粒子のダイナミクスも無視できないので、大粒子が感じる実効相互作用は、断熱近似のもとで見積もられる AO 相互作用よりも小さいであろう。サイズ比が大きい極限では、やがて断熱近似が有効となり、大粒子と小粒子のダイナミクスは decouple すると予想される。このダイナミクスの decoupling については、かなり以前に MCT による

解析がある [161]。これらの研究では、MCT のインプットとして、PY 方程式を用いて求められた静的構造因子 $S_{\alpha\beta}(k)$ ($\alpha, \beta = S$ または L) が用いられている [162]。しかし、PY 方程式は、サイズ比が大きい 2 成分系では非常に精度が悪いことが知られている。PY 方程式は、AO 相互作用を正しく記述できない他、 $\sigma_L/\sigma_S \approx 10$ 付近で起こる 2 成分の相分離 [144, 145] を説明することができないのである。

この系の熱力学とダイナミクスは、極めて多様であることが、実験によりわかっている [159, 163]。図 3.19 は、Dhont のグループで計測された 2 成分コロイド分散系の熱力学的相図に、動的相図を重ねたものである [159]。大粒子と小粒子による 2 相共存や、大粒子成分のみのガラス転移、小粒子成分のみのガラス転移、さらには両成分の同時ガラス転移などが観測されている。この図の解像度が十分ではないので、大粒子のガラス転移が、図 3.13 の斥力・引力ガラス転移の、どちらの転移であるかはわからないが、小粒子が、大粒子の相互作用の媒体としての役割を果たしているだけではないことは理解できるだろう。最近は、このようなサイズ比が大きい系に対するシミュレーションも可能になってきた [164]。また、サイズ比を変える代わりに、人為的に各成分の運動の時定数や質量を変化させることにより、ダイナミクスの特徴的な時間を調節して、断熱近似の有効性をシミュレーションで確かめた研究もある [165]。

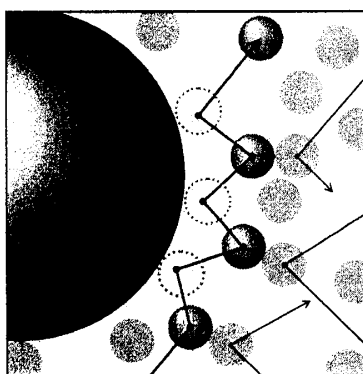


図 3.20: 繰り返しリング衝突の概念図。

しかし、1つの大粒子と、その周囲の小粒子は、何度も繰り返し衝突している筈である [166](図 3.20)。この繰り返しリング衝突を正しく考慮していないことが原因で、最も完成度が高い MCT である、Sjögren の公式 (式 (2.7)) において、単純に 1つの粒子の直径

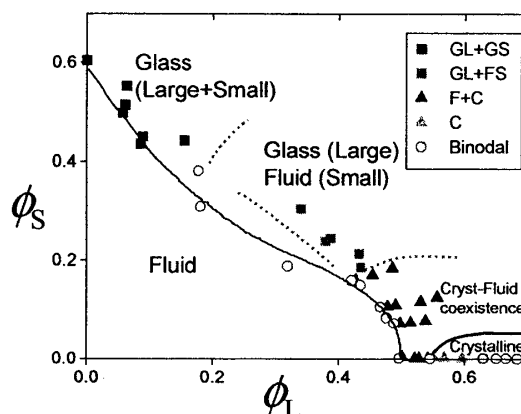


図 3.19: サイズ比 9.3 の大小の剛体球から成るコロイド分散系の実験結果を基に描いた、概念的な相図。横軸に大粒子の、縦軸に小粒子の体積分率を取った。実線は気固の共存線。判例の G, F, C はそれぞれガラス相、液相、固相を表し、L, S は大小粒子成分を表す。(文献 [159] より)。

このような現象を MCT は捉えることができるであろうか。これには 2つの大きな障害がある。1つは、MCT の計算で重要なインプットとなる、熱力学的状態や静的関数 $S_{\alpha\beta}(k)$ の正確な情報の欠如である。しかし、最近の液体論の進展は目覚しく、これらの情報を十分な精度で予測することは、近い将来に可能になると思われる [145]。もう 1つの困難は、サイズ比が大きい系に MCT を応用することの妥当性である。そもそも MCT 導出で用いた近似は、1 ループ近似の名が示すとおり、図 2.1(b) で描いたような 1 回のリング衝突だけを取り入れたものである

を大きくした極限をとっても、流体力学で予想される SE 則 $D = k_B T / 2\pi\eta\sigma_L$ ³¹ を再現できない、という奇妙なことが起こる [167]。繰り返しリング衝突の効果を取り入れていない MCT が、サイズ比が大きい 2 成分系のダイナミクスをどの程度正確に記述することができるか、今後の検証が待たれる。

3.7 多孔質中の過冷却液体

2 成分系において、粒子のサイズ比を変える代わりに、両成分の粒子のサイズは同じとしたまま、片方の成分の粒子を固定し動けなくしたら、ガラス転移はどのように変化するであろうか。これは、多孔質のようなランダム媒質中のガラス転移の問題である。固定された粒子のクエンチされたランダムさと、動く粒子のガラス的ランダムさが競合する興味深い系である。

固定された粒子の密度 (ϕ_m) が小さい系では、いくつかのシミュレーション研究があり [168, 169]、ガラス転移温度が上がり、系がガラス化しやすくなることや、動的相関長が抑えられることなどがわかっている。しかし、ガラス転移点近傍でのダイナミクスは、定性的には通常のガラス転移の場合とそれほど変わらない。一方、動く粒子の密度 (ϕ_f) が小さい極限では、障害物中を 1 粒子が拡散する問題となる。これはローレンツガス系と呼ばれている [170]。ローレンツガスに対する MCT の萌芽的なアイデアは、Götze らによって議論されている [171]。ではその中間の密度領域では何が起きているだろうか。

最近、Krakoviack はレプリカ法を組み合わせることにより、この問題に対する MCT を定式化した [172]。彼の計算によると、MCT 方程式に現れる記憶関数は、式 (3.5.2) と同様、 F_{12} 模型と同じ関数型をしており、

$$M(k, t) = \int d\mathbf{q} \left[V_{1,k}^2(\mathbf{q}, \mathbf{k} - \mathbf{q}) F(q, t) F(|\mathbf{k} - \mathbf{q}|, t) + V_{2,k}^2(\mathbf{q}, \mathbf{k} - \mathbf{q}) F(q, t) \right] \quad (3.7.1)$$

と書かれる。 $V_{1,k}(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ は動く粒子間の相互作用を、 $V_{2,k}(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ は動く粒子と固定された粒子の相互作用を表すヴァーテクス関数である。このことから、固定された粒子の密度が大きくなると、B 型転移が A 型転移へ遷移することが予想される。図 3.21 は、この理論から予想される MCT 臨界点を、 ϕ_m と ϕ_f の関数として描いた動的相図である。この図で実線が通常のガラス転移的な振舞いを示す B 型転移を表す領域、点線が A 型転移を表す領

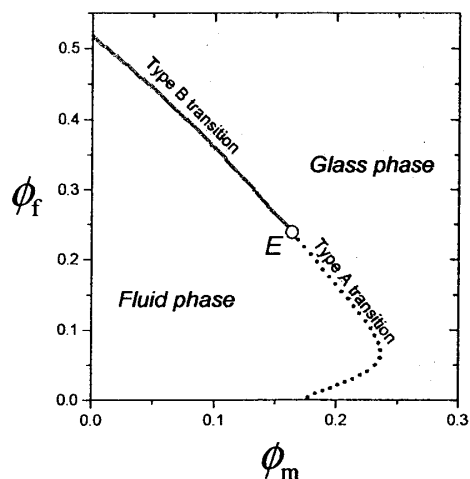


図 3.21: 粒子の一部をクエンチ (凍結) した系における動的相図。動くことができる粒子の体積分率 ϕ_f に対して、クエンチした粒子 (ϕ_m) が増加すると急激に MCT 臨界点は下がる。ある点 E で、ガラス的な B 型転移から、ゲル的な A 型転移に遷移する。 $\phi_f = 0$ の極限がローレンツガスである。(文献 [172] より)

³¹ 今の場合、大粒子は剛体球であるから、小粒子との衝突で運動量が保存されるので、抵抗係数は $3\pi\eta\sigma$ ではなく、ナビエストークス方程式を slip 境界条件で解析したときの値である、 $2\pi\eta\sigma$ となる。

域である。興味深いのは、 ϕ_f が小さい領域で、リエントラント転移が現れていることである。理論が予測する、このリエントラント転移は、実在するのだろうか。直感的に考えても、動く粒子の密度が大きくなると、ガラスが融けるということが起こるとは思えない。これは MCT による取り扱いが破綻していることを意味しているとは思えないが、その検証はまだ行われていない。ゲル化の問題との類似性やローレンツガス系に MCT を使うことの是非も含めて、今後の発展が望まれる問題である。

3.8 モード結合理論を超える試み

MCT は、非常に多くの実験・シミュレーションによる検証をクリアしてきた。もちろん、 T_c 以下でのダイナミクスについては、MCT はほとんど何も言えない。しかし、 T_c 以上での MCT の予想と、実際の観測結果の一致は定量的である。とりわけ、ベータ緩和領域での指数や非エルゴードパラメータの一致は、驚くほどである。なぜ MCT はこのように強力なのだろうか。また、 T_c 以下のダイナミクスを記述するために、どのような拡張の可能性があるだろうか。

2.1.1 節で論じたように、MCT は、密度や運動量と言った遅い変数の 2 体相関関数に対する、一般化ランジュバン方程式を出発点としている。一般化ランジュバン方程式自身は厳密な式であり、リウビル方程式の書き換えに過ぎない。複雑な多体相関は、全て記憶関数の中に隠れている。MCT では、まず、その記憶関数を遅い変数の高次のモーメントで展開する。高次のモーメントの最低次の寄与は、4 体相関関数である。MCT における最も本質的かつ大胆な近似は、この 4 体相関関数を 2 体相関関数 $F(k, t)$ の積に置き換えることである (decoupling 近似)。この粗い近似をせずに、記憶関数の近似を向上させることは可能だろうか [173–175]。式 (2.2) において、decoupling 近似をする前の記憶関数は、以下の式で与えられる。

$$M(k, t) \propto \int \frac{d\mathbf{q}_1}{(2\pi)^3} \int \frac{d\mathbf{q}_2}{(2\pi)^3} V_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}_1, \mathbf{k} - \mathbf{q}_1) V_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}_2, \mathbf{k} - \mathbf{q}_2) F_{2,2}(\mathbf{q}_1, \mathbf{k} - \mathbf{q}_1; \mathbf{q}_2, \mathbf{k} - \mathbf{q}_2; t) \quad (3.8.1)$$

ここに現れた $F_{2,2}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2; \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4; t) = N^{-1} \langle \rho_2(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}} \rho_2^*(\mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4) \rangle$ が 4 体相関関数である³²。 $\rho_2(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) \approx \delta \rho_{\mathbf{k}_1} \delta \rho_{\mathbf{k}_2}$ である。厳密には、遅い変数の高次のモーメントが低次のモーメントと直交するように選ぶ必要があることから、 $\rho_2(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)$ には補正項が現れるが、本質的ではない。この $F_{2,2}$ の振舞いを知るためには、それに対する運動方程式を導びかなくてはならない。このためには、2 体相関関数に対して行ったのと同じ射影演算子法の手続きを、 $F_{2,2}$ に対して施せばよい。その結果は、大雑把には

$$\frac{\partial F_{2,2}(t)}{\partial t} = -\frac{D_0 k_1^2}{S(k_1)} F_{2,2}(t) - \frac{D_0 k_2^2}{S(k_2)} F_{2,2}(t) - \int_0^t dt' M_{2,2}(t - t') \frac{\partial F_{2,2}(t')}{\partial t'} \quad (3.8.2)$$

³² この 4 体相関関数と、3.1 節で論じた 4 体相関関数 $\chi_x^{(4)}(\mathbf{q}, t)$ は本質的に異なる量である。その違いは波数の選び方にある。後者では、動的相関長をモニターできるように、2 本の軌道の間の距離の逆数を波数に選んでいる。

と書くことができる。 $M_{2,2}(t) = M_{2,2}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2; \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4; t)$ は、4 体相関関数に対する記憶関数である。 $M_{2,2}(t)$ は、 $\rho_3(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3) \approx \delta\rho_{\mathbf{k}_1} \delta\rho_{\mathbf{k}_2} \delta\rho_{\mathbf{k}_3}$ の相関関数、つまり密度の 6 体相関関数を用いて表すことができる。この具体的な表式は既に複雑すぎるので、ここに書くことはしないが、数学的な構造は式 (3.8.1) と同じである。このように、2 体相関関数は 4 体相関関数によって、4 体相関関数は 6 体相関関数によって記述され、この連鎖は高次へと続いていく。このような終わることのない相関関数の連鎖は、非平衡統計力学において古くから知られている BBGKY 階層性に他ならない [71]。一般にこのような無限の方程式を扱うことは、最も愚直な方法であり、この手法で多体問題が理解される例はほとんどない。それでも、最低次の記憶関数 $M(t)$ において decoupling 近似をする代わりに、その次の階層性までを考慮する試みが、最近、Szamel [174] と Cao ら [175] によって独立に行われた。彼らは、式 (3.8.2) を導出し、そこに現れる $M_{2,2}(t)$ に対して、一種の decoupling 近似を行ったのである。その結果、非エルゴード転移点が、現実のガラス転移密度にわずかに近づくこと、非エルゴードパラメータの実験との一致がわずかに改善することなどがわかった。剛体球コロイド分散系に対して、実験でわかっているガラス転移密度は $\phi_g = 0.57 \sim 0.61$ であるのに対して、Szamel は $\phi_c^{\text{szamel}} \approx 0.55$ を得た。MCT 臨界点は $\phi_c \approx 0.52$ であったから、これは大きな進歩である。残念ながら、これをさらに高次のモーメントへ拡張することは、とてもできそうにない。また、それが建設的な研究方法であるとも思われない。高次のモーメントへの拡張ができない技術的な理由は、代数的に増えていく多体相互作用の数え上げ (数学的には、記憶関数の被積分関数を波数ベクトルについて積分すること) の困難さにある。

系統的に、高次のモーメントを取り入れることは難しいかもしれないが、これによる、MCT の改善の定性的な傾向を考察することは可能かもしれない。我々は最近、このような動機に基づき、大胆な近似を行うことによって、高次の相関関数を系統的に取り込むことを考えた [176]。我々は、無限に続く高次のモーメントに対する一般化ランジュバン方程式において、波数依存性を全て無視する近似を行った。例えば式 (2.6) において、 $F(\mathbf{k}, t)$ を $\phi(t)$ で、 $D_0 k^2 / S(k)$ を定数 γ で置き換えるなどして、

$$\frac{\partial \phi(t)}{\partial t} = -\gamma \phi(t) - \int_0^t dt' m(t-t') \frac{\partial \phi(t')}{\partial t'} \quad (3.8.3)$$

とする。 $m(t)$ は、式 (3.8.1) のように 4 体相関関数 $F_{2,2}(t)$ で書ける筈であるが、それを $\phi_2(t)$ と書いて、

$$m(t) = \gamma \lambda \phi_2(t) \quad (3.8.4)$$

とする。 λ は、 $V_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}_1, \mathbf{k} - \mathbf{q}_1)$ のように非線形相互作用の強さを表すバーテックスである。さらに式 (3.8.2) に対応して、4 体相関関数の従う方程式は

$$\frac{\partial \phi_2(t)}{\partial t} = -2\gamma \phi_2(t) - \int_0^t dt' m_2(t-t') \frac{\partial \phi_2(t')}{\partial t'} \quad (3.8.5)$$

とする。記憶関数は

$$m_2(t) = \gamma \lambda \phi_3(t) \quad (3.8.6)$$

のように 6 体相関関数 $\phi_3(t)$ で表されるものとする。これをさらに一般化して、 $n > 3$ に対して、

$$\frac{\partial \phi_n(t)}{\partial t} = -n\gamma\phi_n(t) - \int_0^t dt' m_n(t-t') \frac{\partial \phi_n(t')}{\partial t'} \quad (3.8.7)$$

と書く。記憶関数は

$$m_n(t) = \gamma\lambda\phi_{n+1}(t) \quad (3.8.8)$$

である。以上のような手続きは、随分大胆な近似のように思われるかもしれないが、そうとは言いきれない。この無限に続く、連立非線形微分方程式の最低次の項で decoupling 近似をすることは、式 (3.8.4) で $m(t) \approx 2\gamma\lambda\phi^2(t)$ とすることに対応している。これは MCT 方程式の波数を削ぎ落とした式であり、3.5.2 節でも考えた、Leutheusser 方程式である [49, 158]。3.5.2 節で述べたように、Leutheusser 方程式は、MCT 方程式が記述するダイナミクスの特徴を全て再現することができる。このような単純化を行っても本質が見失われないのは、ガラス転移においては、2 体相関関数の引数に現れる波数は、揺らぎの標識以上に積極的な意味を持っていないことが原因である。微視的には、隣接する分子間距離の逆数程度の波数が重要な意味を持つことは当然であるが、そのこと自身がガラスのスローダイナミクスを支配しているわけではない。

我々は、式 (3.8.7) で、 $n = M$ 次 ($M \geq 3$) までは連立させ、最後の式で記憶関数を、例えば、 $m_M(t) = \gamma\lambda\phi_{M+1}(t) \approx M\gamma\lambda\phi^M(t)$ のように、適当に decoupling させた方程式を考えた。実は、この方程式は漸化式を用いて厳密に解くことができる。特に、 $M \rightarrow \infty$ の極限では、解は非常に簡単な形で表されて、

$$\hat{\phi}_n(z) = \frac{\Phi(z+1, z+n+1; \lambda)}{\Phi(z, z+n; \lambda)} \quad (3.8.9)$$

となる。ここで、 $\hat{\phi}_n(z)$ は $\phi_n(t)$ のラプラス変換、 $\Phi(x, y; \lambda) = {}_1F_1(x, y; \lambda)/\Gamma(y)$ である。 ${}_1F_1(x, y; \lambda)$ は合流型超幾何関数、 $\Gamma(y)$ はガンマ関数である。この厳密解から得られた結果は、MCT の長所を全て受け継ぎながらも、欠点の数々を克服しているように見える。その結果を以下に纏める。

(1) 2 段階型の緩和とベータ緩和領域での代数緩和則が再現される

我々の解は、MCT 同様、 $\phi(t)$ の長時間での振舞いに現れる、階段型の緩和を再現している。さらに、decoupling 近似をする次数 M を大きくしていくに従って、非エルゴード転移点 λ_c が徐々に大きくなっていき、 $M \rightarrow \infty$ で発散する。つまり、 $M \rightarrow \infty$ の極限では、有限の λ で非エルゴード転移は起こらない。最も驚くべきことは、ベータ緩和領域は t^{-a} と t^{-b} で表される代数的な緩和で表され、それらの指数は次数 M に依らず一定である点である。我々の方程式の MCT 近似である Leutheusser 方程式は、 $M = 1$ の場合に対応しているが、これによると $a \approx 0.395$ 、 $b = 1$ であることが知られている。この値は、任意の M に対して不変である。このことが、実験やシミュレーションで観測されるベータ緩和領域のダイナミクスを、MCT が非常によく説明する理由ではないだろうか。 $M \rightarrow \infty$

の極限での、様々な λ に対する $\phi(t)$ の振舞いを、図 3.22(a) に示した。

(2) 緩和時間の λ 依存性は、MCT 的な代数則でフィットすることができる

MCTによれば、アルファ緩和時間は代数則 $\tau_\alpha \propto |T - T_c|^{-\gamma}$ に従う。 $\gamma = 1/2a + 1/2b$ である。実験やシミュレーションでは、 T_c をフィッティングパラメータとすると、このような代数則が成立している領域があつて、指数 γ は MCT の予想と定量的に一致していることがわかつている。しかし、2.2.2 節の (3) で述べたように、 T_c の値は MCT の予測よりも常に低い値であつた。我々の階層方程式の $M \rightarrow \infty$ の解から、 τ_α を具体的に計算すると、図 3.22(b) のようになる。有限の λ_c は存在しないが、適当なパラメータ λ'_c を用いて、MCT の予言する代数則 $|\lambda'_c - \lambda|^{-\gamma}$ で、 τ_α をフィットすることができる。 λ'_c は 10 程度であつた。一方、MCT (Leutheusser 方程式) によれば、 $\lambda_c = 2$ である。 λ は温度が低いと大きくなるような量であるから、このことはまさに、MCT が T_c を過大に評価することと符合している。

(3) 緩和時間は Vogel-Fulcher 的な振舞いを示す。

$M \rightarrow \infty$ の極限で、アルファ緩和時間の漸近的な振舞いを調べると、

$$\tau_\alpha = \frac{e^\lambda}{\lambda} \quad (3.8.10)$$

となることがわかつた (図 3.22(b))。この式の意味を考えるために、もう一度、バーテクス λ の意味を考えてみたい。Leutheusser 方程式

が提案された頃は、ガラス転移で重要となる特徴的な長さは近接する分子間の距離であるから、それに対応する波数 $k_{\max} = 2\pi/\sigma$ におけるヴァーテクス関数 $V_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}, \mathbf{k} - \mathbf{q})$ の大きさが、 λ の意味であると解釈されてきた。実際、 $S(k)$ は k_{\max} 付近に大きなピークを持ち、その周辺で $V_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}, \mathbf{k} - \mathbf{q})$ は最大値を取る。しかし、厳密にはガラス転移点近傍では全てのモードが結合しているので、この描像は正しくない。むしろ、記憶関数 $M(k, t)$ の大きさの方が、より現実的な λ の解釈であろう。例えば、3.4 節で論じた引力ガラスのように、相互作用が変化するとガラス転移の性質が劇的に変化する場合があるが、そのような場合でも $S(k)$ はほとんど変化しない。しかし、 $M(k, t)$ の短時間での振舞いは大きく変化する。これは、平均分子間距離よりも小さい長さのスケールが重要になってくるからである。故

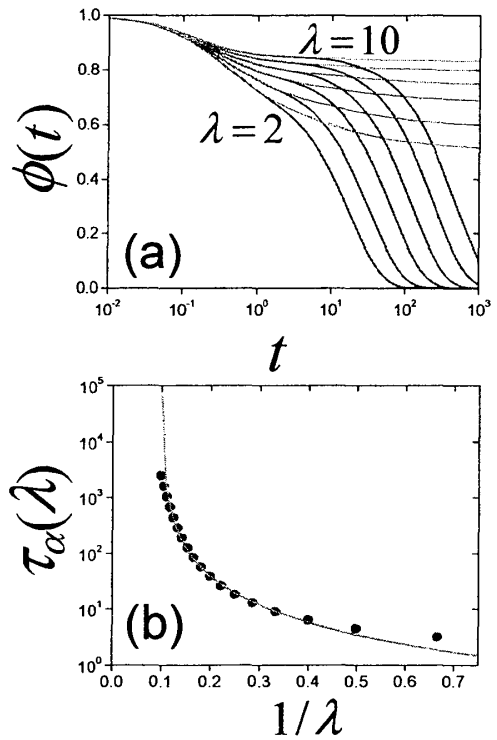


図 3.22: 我々の階層方程式の $M \rightarrow \infty$ での厳密解。(文献 [176] より) (a) 様々な $\lambda = 2 \sim 10$ に対する、2 体相関関数 $\phi(t)$ の振舞い。点線は MCT で予想されるベータ緩和則 t^{-a} ($a \approx 0.395$) でのフィット。(b) アルファ緩和時間に対する、アレニウスプロット。丸点は厳密解。実線は、MCT が予想する代数則 $\tau_\alpha = |\lambda_c - \lambda|^{-\gamma}$ ($\gamma \approx 1.765$) によるフィット。フィッティングパラメータは $\lambda_c = 10.1$ を用いた。

に、 λ の大雑把な見積りとして、 $M(k, t)$ の時刻 $t = 0$ における値、

$$\begin{aligned} \lambda &\propto M(k, t = 0) \\ &\propto \int d\mathbf{q}_1 \int d\mathbf{q}_2 V_k(\mathbf{q}_1, \mathbf{k} - \mathbf{q}_1) V_k(\mathbf{q}_2, \mathbf{k} - \mathbf{q}_2) S(q_1) S(q_2) S(|\mathbf{k} - \mathbf{q}_1|) S(|\mathbf{k} - \mathbf{q}_2|) \end{aligned} \quad (3.8.11)$$

を採用することにしよう。被積分関数に現れた $S(q_1)S(q_2)S(|\mathbf{k} - \mathbf{q}_1|)S(|\mathbf{k} - \mathbf{q}_2|)$ は、4 体相関関数 $F_{2,2}(\mathbf{q}_1, \mathbf{k} - \mathbf{q}_1; \mathbf{q}_2, \mathbf{k} - \mathbf{q}_2; t = 0)$ の大きさの粗い見積りである。温度や密度を変化させても、式 (3.8.11) の被積分関数の値は大きく変化しない。特に k_{\max} 付近での値は、目立った変化はない。しかし波数について積分した値は、特殊な状況で劇的に変化しうることがある。例えば、ランダム最密充填密度付近の剛体球コロイド分散系の場合がそれである。

3 次元の剛体球系は、fcc 構造または hcp 構造の結晶状態で最大の密度となり、そのときの密度 (体積充填率) は $\phi = \pi/3\sqrt{2} \approx 0.74$ である。では、ランダムな構造を保ったまま、取りうる最大の密度は何か。この問題は、古くから数学者・物理学者の間で関心を持たれているランダム最密充填問題である [177, 178]。ランダム最密充填の定義そのものについても、十分確立していないようであるが [179]、少なくとも $\phi_{\text{rcp}} \approx 0.64$ 程度以上に、剛体球を充填することはできないことが知られている。この ϕ_{rcp} が、剛体球コロイド分散系や粉流体における、真のガラス転移点、いわば「Kauzmann 密度」であるか否かについて、盛んに議論されている [24, 180]。この最密充填密度付近では、動径分布関数 $g(r)$ に特異性が現れることが知られている。即ち、 $\phi < \phi_{\text{rcp}}$ では、 $g(r)$ は $r \geq \sigma$ で滑らかな関数であるが、 $\phi \approx \phi_{\text{rcp}}$ では、 $g(r)$ に $r = \sigma$ でデルタ関数的なピークが現れて、

$$g(r) = A\delta(r - \sigma) + (\text{連続な関数}) \quad (3.8.12)$$

となる [179]。 $g(r)$ をフーリエ表示にしたのが $S(k)$ であるから、

$$S(k) \propto A \frac{\sin k\sigma}{k\sigma} + (\text{連続な関数}) \quad (3.8.13)$$

となる。 k が大きい極限では、右辺第 2 項は k^{-1} よりも早く減衰するので、右辺第 1 項だけが生き残る項である。一方、式 (3.8.11) に現れるバーテクス関数は、直接相関関数 $c(k)$ を用いて式 (2.3) で与えられる。 $c(k) = \{1 - 1/S(k)\}/\rho_0$ であるから、バーテクス関数も、短波長で $\sin k\sigma/k\sigma$ のように振舞う。これを式 (3.8.11) に代入すると、積分が紫外発散してしまう。ランダム最密充填密度以外では、 $g(r)$ は滑らかな関数であり、 $S(k)$ や $c(k)$ の包絡線は k^{-1} よりも早く減衰するために、このような発散は起こらない。この発散が代数的であると仮定すると、その最も単純な形は $\lambda \propto 1/(\phi_{\text{rcp}} - \phi)$ であろう。もしこれが正しいければ、式 (3.8.10) の主要な項は、

$$\tau_\alpha \approx \exp \left[\frac{A}{\phi_{\text{rcp}} - \phi} \right] \quad (3.8.14)$$

となる。これは、密度を変数としたときの VF 則に他ならない [86]。この議論は、非常に大雑把であり、あくまでも定性的なレベルのものである。剛体球での議論であるため、密度

だけが熱力学的パラメータである。連続的なポテンシャル系で、温度も熱力学的パラメータとして入っている場合にも同じ議論ができるだろうか。そもそも、極端に単純化した方程式である、式 (3.8.3)–(3.8.8) で用いられているバーテクス λ を、式 (3.8.11) のように微視的な量と直結させることに、意味があるだろうか。現時点でこれらの疑問に答えることはできないが、我々の理論は、動的な特異点を持たない運動方程式と、 $g(r)$ のような静的な物理量が組み合わさることにより、理想ガラス転移が起こるシナリオとなっており、極めて示唆的である。

以上のように、我々の方程式が、MCT が持つ特徴と MCT が記述することができないガラス転移の様々な特徴を、兼ね備えていることがわかった。我々の方程式は、非常に単純化されたものであり、これがガラス転移の全てを記述することができないことは明らかである。例えば、動的不均一性や SE 則の破れ、比熱の跳びなどを直接、記述することはできない。また、これらの方程式に波数依存性を真面目に入れて、厳密に扱うことなどはまず不可能と言ってよい。複雑な多体問題を、少数の意味がある自由度に落として、本質を抽出することが統計力学の真骨頂だとすれば、我々の理論は、それに逆行するものである。我々の理論は、ガラス転移における本質的な物理量を抉り出すのではなく、厳密な方程式群を単純化して、数学的な骨格だけを取り出すことにより見えてくるものを考察している。本質が何処に隠れているかわからない無限個の方程式群の解を、2 体相関関数に投影した結果だけを議論しているのだ。いわば、ガラス転移の本質の影法師を見ていると言うことが出来よう。

4 モード結合理論を場の理論に載せる試み

2.1.2 節で、非線形ランジュバン方程式から出発して、場の理論の手法を用いて MCT を導出した。しかし、そこで使われたいくつかの仮定はいずれも、液体やコロイド分散系において破れている。これらの仮定を使わずに、真面目に MCT を導出しようとする、いくつかの思わぬ困難に出会うことになる。MCT を場の理論の手法を用いて導出した例は以前にもあったが、相互作用を正しく考慮しなかったり、FDT を何らかの形で仮定するなど、取り扱いが不完全であった [181]。筆者は、2.1.2 節で議論した手法の美しさに触発されて、場の理論をガラス転移に用いることを思いついたのだが、この深刻な困難に直面して、たちまち頓挫してしまった [182]。しかし、最近になって、その一部を克服する可能性が出てきた [183, 184]。これらの困難と、その克服の可能性について論じるのが本章の目的である。

MCT を場の理論に載せることの意義は、MCT 導出の美しさだけにあるのではない。3.2 節で論じたように、MCT を非平衡系に拡張することは非常に重要である。ガラス転移を理解するためには、よりガラス転移点に近い、低温側でのダイナミクスに迫る必要がある。しかし、シミュレーションにより、熱平衡系の、低温における長い緩和時間を観測するこ

とは難しい。従って、エージング状態あるいはシア系のような、非平衡状態のダイナミクスから、熱平衡の情報を引き出すしかない。そのためにも、ぜひ非平衡系の MCT を定式化したいところである。3.2 節では、シアは入れてみたものの、FDT を仮定するなど、杜撰な近似を行っており、完全な非平衡系の理論とは程遠いものであった。もう 1 つの MCT 導出のアプローチである射影演算子法を、非平衡系に拡張することも考えられるが [120]、この方法は物理量を、参照系となるアンサンブルへ投射することが本質である。しかし、熱平衡分布あるいは局所平衡分布のような簡単なアンサンブルが、エージング系に存在するとは思えない。そもそも、そのアンサンブルの情報こそが、我々が知りたい物理量なのだ。これに対して、場の理論によるアプローチでは、我々に関心のない短い時間について粗視化をした非線形ランジュバン方程式から出発する。そして、その解析においては、系が熱平衡状態にあることを要請しないため、我々の目的に適った理想的な手法であると考えられる。

また我々は、3.1 節で、ガラス転移を時空間上での臨界現象として捉える可能性について議論した。通常の臨界現象は物理量の空間の情報だけで議論が閉じており、オーダーパラメータの汎関数としての熱関数 (自由エネルギー) が主要な役割を果たしてきた。この類推から、ガラス転移では、 $\delta\rho_{\mathbf{k}}(t)\delta\rho_{\mathbf{k}}^*(0)$ といった 2 体時間相関がオーダーパラメータとしての役割を、そして、時空上で定義される作用積分が、自由エネルギーに対応した役割を果たすことが期待される。作用積分に対する場の理論の手法は、その開発者の名前を取って、Martin-Siggia-Rose の方法 (MSR 法) と呼ばれている [185]。MSR 法を用いたガラス転移の定式化は、今後のガラス転移研究を方向付ける可能性がある。MCT は、 p スピン模型との等価性から、ガラスの平均場理論と呼ばれているが、MSR 法を用いて、MCT が文字通りの平均場理論であることを示すことは可能であろうか。そしてそれを拡張して、時空間の高次の揺らぎを取り入れることは可能であろうか。

このような疑問に答えるためにも、まず平衡系での MCT である式 (2.1)–(2.6) を、MSR 法を用いて、きちんと導出しておかなくてはならない。しかし、それは未だにできていない。MCT を場の理論に載せるための困難は、大きく分けて以下の 3 つがある。

- (1) まず、最も大きな困難は、FDT を保存するという拘束条件のもとで、ダイアグラム展開をすることにある。ランダム力が熱平衡系の性質を持っていれば、出発点となる非線形ランジュバン方程式は、FDT を満たしているはずである。即ち、系の相関関数と応答関数は等価である。ところが、相関関数と応答関数 (プロパゲータ) を対等に扱う MSR 法における、ダイアグラム展開の各段階で、FDT が成立するか否かは自明ではない。
- (2) 最終的に導出される平衡系の MCT には、記憶関数に波数積分があるが、その積分が特異的な振舞いをするのではない。しかし、相関関数とプロパゲータに対する連立した MCT 方程式においては、いくつかの記憶関数が、紫外発散をしているように見える。FDT を使ってプロパゲータを消去し、相関関数だけで閉じた MCT を導出す

る際に、微妙なバランスによりこれらの紫外発散がキャンセルしているようだ。この非物理的な紫外発散の起源は何か。

- (3) ガラス転移では、密度場が重要な遅い変数である。ところが、密度場だけで閉じたランジュバン方程式から出発しても、正しい MCT 方程式が得られない。

以下の節で、これらの困難がどのように現れるのか、そして、それらはどのように克服される可能性があるのかについて詳しく説明する。

まず、我々が出発点とする非線形ランジュバン方程式の構造を次節で紹介する。4.2 節では、MSR の標準的な手法を纏めておく。4.3 節で、FDT との整合性を保ちながら MCT を導出できる場合、そしてできない場合について、詳説する。最後に、Biroli らや金-川崎によって齎された、新しいアイデアを紹介し、それが今後、平衡系の MCT の決定版となる可能性について検討する。

4.1 ランジュバン方程式の構造と種類

次節以降の準備として、この節ではまず、熱平衡系における非線形ランジュバン方程式の一般的な構造を調べておこう。熱平衡状態における確率過程を記述するランジュバン方程式は、一般に

$$\dot{x}_i = M_{i\alpha} \frac{\partial S}{\partial x_\alpha} + L_{i\alpha} \frac{\partial S}{\partial x_\alpha} + f_i \equiv K_{i\alpha} \frac{\partial S}{\partial x_\alpha} + f_i \quad (4.1.1)$$

と書くことができる。 $\mathbf{x}(t) = \{x_i(t)\}$ は密度などの物理量である。添え字は空間も含む全ての自由度を表し、繰り返す記号については和を取るものとする。 S は全系のエントロピー、 $\partial S / \partial x_\alpha$ は、系を熱平衡へと駆動する熱力学的力である。また、 $K_{ij} \equiv M_{ij} + L_{ij}$ は輸送係数である。 $M_{i\alpha} \partial S / \partial x_\alpha$ は可逆項を表す。この項は散逸には寄与しないので、 $M_{ij} = -M_{ji}$ を満たさなければならない。 $L_{i\alpha} \partial S / \partial x_\alpha$ は不可逆項を表し、 L_{ij} がオンサガー係数である。最後に、ランダム力 $f_i(\mathbf{x}, t)$ は、熱平衡状態への緩和を保証するために、

$$\langle f_i(\mathbf{x}, t) f_j(\mathbf{x}', t') \rangle_{\mathbf{x}(t)=\mathbf{x}} = 2k_B L_{ij}(\mathbf{x}) \delta(t - t') \quad (4.1.2)$$

を満たす。オンサガー係数自身が場の変数 \mathbf{x} の関数である場合には、このようにランダム力の性質が \mathbf{x} に依存する、即ち、multiplicative noise となる。ここで、 $\langle \cdots \rangle_{\mathbf{x}(t)=\mathbf{x}}$ は、 $\mathbf{x}(t) = \mathbf{x}$ に固定してアンサンブル平均を取ることを意味する。一方、応答関数 $\chi_{ij}(t)$ は、外場 \mathbf{F} を系に加えた時の応答として、

$$\langle x_i(t) \rangle_F = \int_{-\infty}^t dt' \chi_{i\alpha}(t - t') F_\alpha(t') \quad (4.1.3)$$

で定義される。 $\langle \cdots \rangle_F$ は、外場がある状態での平均を表す。系が熱平衡にあれば、FDT は、相関関数 $C_{ij}(t) = \langle x_i(t) x_j(0) \rangle$ に対して、

$$\chi_{ij}(t) = -\frac{1}{k_B T} \frac{dC_{ij}(t)}{dt} \quad (4.1.4)$$

と書かれる。

ここで、式 (4.1.1) を、 $\mathbf{x} = \langle \mathbf{x} \rangle + \delta \mathbf{x}$ と展開して、 $\delta \mathbf{x}$ に対する非線形ランジュバン方程式として書き下そう。そのために、輸送係数を $K_{ij}(\mathbf{x}) = K_{ij}^{(0)} + K_{ij,\alpha}^{(1)} \delta x_\alpha + \dots$ 、エントロピーを $S = S_0 + \Omega_{\alpha\beta}^{(2)} \delta x_\alpha \delta x_\beta / 2! + \Omega_{\alpha\beta\gamma}^{(3)} \delta x_\alpha \delta x_\beta \delta x_\gamma / 3! + \dots$ のように展開する。これを式 (4.1.1) に代入して、非線形の最低次までを考えると、

$$\dot{x}_i = \mu_{i\alpha} x_\alpha + \frac{1}{2} \nu_{i\alpha\beta} x_\alpha x_\beta + f_i \quad (4.1.5)$$

を得る。ここで、 $\mu_{ij} = K_{i\alpha}^{(0)} \Omega_{\alpha j}^{(2)}$ は緩和係数、

$$\nu_{ijk} = K_{i\alpha}^{(0)} \Omega_{\alpha jk}^{(3)} + K_{i\alpha,j}^{(1)} \Omega_{\alpha k}^{(2)} + K_{i\alpha,k}^{(1)} \Omega_{\alpha j}^{(2)} \equiv \mathcal{M}_{ijk} + \mathcal{L}_{ijk} \quad (4.1.6)$$

がバーテクス関数である。ここで、扱いやすいように $\nu_{ijk} = \nu_{ikj}$ のように、バーテクスを対称化しておいた。 \mathcal{M}_{ijk} と \mathcal{L}_{ijk} はそれぞれ、 ν_{ijk} のうち、 M_{ij} と L_{ij} に由来する項を表す。式 (4.1.5) が、次節以降で我々が扱う、非線形ランジュバン方程式である。

さて、Deker らによると、式 (4.1.1) で表される、熱平衡系の非線形ランジュバン方程式において、FDT を保存するという拘束条件のもとで、ダイアグラム展開をすることができるのはごく限られた場合である [54, 186]。彼らは、そのような展開ができるか否かによって、非線形ランジュバン方程式を 3 つのグループに分けた [186]。それらのグループを筆者流に一般化すると、以下のようになる。

(Class I) 非線形性がエントロピーにのみ由来する場合。輸送係数 K_{ij} は \mathbf{x} に依らない定数である。従って、ランダム力も additive 型となる。

(Class II) エントロピーはガウス型、つまり 2 次形式で書ける場合。 $\Omega_{ijk}^{(3)} = 0$ であり、非線形性は、輸送係数 $K_{ij}(\mathbf{x})$ の \mathbf{x} 依存性に由来する。特にオンサガー係数 $L_{ij}(\mathbf{x})$ が \mathbf{x} に依存する場合は、ランダム力が multiplicative となるので、注意が必要となる。

(Class III) エントロピーが 2 次形式でもなく、また $K_{ij}(\mathbf{x})$ も \mathbf{x} に依存する場合。最も一般的な場合である。

(Class I) と (Class II) については、4.3 節で説明するように、FDT を満たすようにダイアグラム展開が可能であるが、(Class III) の場合にはそれができない。以下に示す通り、我々が扱いたい式は、まさに (Class III) に属するのである。

まず、我々に興味がある過冷却系における非線形ランジュバン方程式を、式 (4.1.1) の形式に書き換えてみよう。ここでは、コロイド分散系を例に考える。我々の出発点は、式 (2.1.16) で与えられる、密度場に対する非線形ランジュバン方程式である。液体の場合には、密度場に加えて運動量場も必要であるが、全く同様の議論が可能である。問題を簡単にするために、式 (2.1.16) において、相互作用は式 (2.1.40) のように近似することにする。この近似の妥当性については、文献 [72, 73] などでも詳しく論じられているが、それ自身微妙な問題であるので、ここでは立ち入らない。式 (2.1.16) は、

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \int d\mathbf{r}' L_{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')} \frac{\delta S}{\delta \rho(\mathbf{r}')} + f_\rho(\mathbf{r}, t) \quad (4.1.7)$$

と書くことができる。ここで、

$$L_{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')} = k_B^{-1} D \nabla \cdot \nabla' \rho(\mathbf{r}, t) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (4.1.8)$$

はオンサガー係数である。 S は全系のエントロピーで、Ramakrishnan-Yussouff 型の密度の汎関数

$$S = k_B \left\{ - \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) [\ln \{\rho(\mathbf{r})/\rho_0\} - 1] + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \delta\rho(\mathbf{r}) \delta\rho(\mathbf{r}') \right\} \quad (4.1.9)$$

で与えられる。ランダム力 $f_\rho(\mathbf{r}, t)$ は、式 (2.1.17) に示したように、 $\langle f_\rho(\mathbf{r}, t) f_\rho(\mathbf{r}', t') \rangle = 2k_B L_{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')} \delta(t - t')$ を満たす。

さて、この方程式が、上の (Class III) に属することは、以下のように示すことができる。式 (4.1.7) の各項の係数を、波数表示で書き下してみよう。式 (4.1.7) には可逆項がないから、 $\mathcal{M}_{ijk} = 0$ である。オンサガー係数を展開すると、その係数は式 (4.1.8) より、

$$L_{\rho\mathbf{k}\rho\mathbf{k}'}^{(0)} = \frac{1}{k_B} \rho_0 D_0 k^2 V \delta_{\mathbf{k}, -\mathbf{k}'}, \quad L_{\rho\mathbf{k}\rho\mathbf{k}'\rho\mathbf{k}''}^{(1)} = -\frac{1}{k_B} D_0 \mathbf{k} \cdot \mathbf{k}' \delta_{\mathbf{k}+\mathbf{k}', \mathbf{k}''} \quad (4.1.10)$$

と書くことができる。エントロピーは、式 (4.1.9) から、3 次までの係数が

$$\Omega_{\rho\mathbf{k}\rho\mathbf{k}'}^{(2)} = -\frac{k_B}{\rho_0 S(k) V} \delta_{\mathbf{k}, -\mathbf{k}'}, \quad \Omega_{\rho\mathbf{k}\rho\mathbf{k}'\rho\mathbf{k}''}^{(3)} = \frac{k_B}{V^2} \frac{1}{\rho_0^2} \delta_{\mathbf{k}+\mathbf{k}'+\mathbf{k}'', 0} \quad (4.1.11)$$

である。従って式 (4.1.5) の係数は、

$$\begin{cases} \mu_{\rho\mathbf{k}\rho\mathbf{k}'} = -\frac{D_0 k^2}{S(k)} \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \\ \mathcal{L}_{\rho\mathbf{k}\rho\mathbf{k}'\rho\mathbf{k}''} = \mathcal{V}_{\rho\mathbf{k}\rho\mathbf{k}'\rho\mathbf{k}''} = \frac{D_0}{V} [\mathbf{k} \cdot \mathbf{k}' c(k') + \mathbf{k} \cdot \mathbf{k}'' c(k'')] \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'+\mathbf{k}''} \end{cases} \quad (4.1.12)$$

となる。これは、まさに式 (2.1.42) に他ならない。ここで、得られた非線形ランジュバン方程式には、3 次以上の高次の寄与が存在しない点に注意して欲しい。エントロピーには、理想気体の項 $\rho(\mathbf{r}) \ln \{\rho(\mathbf{r})/\rho_0\}$ があるので、 $\delta\rho$ で展開したときに、4 次以上の高次の項が無限に存在するが、これらはオンサガー係数と掛け合わせたときに、全てキャンセルしてしまうので寄与しないのである。以上の議論で明らかのように、オンサガー係数とエントロピーの非線形性の両方が存在することにより初めて、コロイド分散系のランジュバン方程式である式 (2.1.16)、または (4.1.7) が得られるのである。液体についても事情は全く同じである。

これら、(Class I)–(Class III) の非線形ランジュバン方程式に対する、ダイアグラム展開と FDT との関係について論じる前に、次節で、まずその道具である MSR の方法を紹介する。

4.2 MSR の方法

MSR 法とは、標準的な場の理論の手法をダイナミクスへ拡張したものであるが、そこで中心的な役割を果たすのは、経路確率分布関数と作用積分である。静的な場の理論とダ

イナミクスの MSR 法の大きな相違は、2.1.2 節でも議論したように、ダイナミクスの場合には 2 点相関に 2 種類あることである。1 つは、 $\mathbf{C}(t_1 - t_2) = \langle \mathbf{x}(t_1) \mathbf{x}(t_2) \rangle$ で表される相関関数、もう 1 つは、 $\mathbf{G}(t_1 - t_2) = \langle \partial \mathbf{x}(t_1) / \partial \mathbf{f}(t_2) \rangle$ で表されるランダム力 $\mathbf{f}(t)$ に対する系の応答関数 (プロパゲータ) である。特に、ランダム力が白色ガウス型ノイズの場合は、プロパゲータは、 $\langle \mathbf{x}(t_1) \mathbf{f}(t_2) \rangle$ と書くこともできる。この 2 種類の相関関数を同格に扱うためには、 $\mathbf{x}(t)$ に共役な補助場を導入することが自然な方法である。ランダム力の経路確率分布関数を、 $P_f[\{\mathbf{f}\}]$ としよう。ランダム力の性質は既知としているから、 $P_f[\{\mathbf{f}\}]$ も特定できる。これから、我々が知りたい $\mathbf{x}(t)$ に対する経路確率分布関数 $P_x[\{\mathbf{x}\}]$ を計算するためには、 \mathbf{f} から \mathbf{x} への変数の変換を行えばよい。 \mathbf{f} と \mathbf{x} は非線形ランジュバン方程式 (式 (4.1.5)) で関係付けられており、これを $\mathbf{p} \equiv \dot{\mathbf{x}} - \mathbf{\Lambda}(\mathbf{x}) - \mathbf{f} = 0$ と書くことにする。 $\mathbf{\Lambda}_i(\mathbf{x})$ は、式 (4.1.5) の右辺の最初の 2 項である。するとこの変数変換は、

$$P_x[\{\mathbf{x}\}] = \int \mathcal{D}\mathbf{f} \left| \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial \mathbf{x}} \right| \delta(\mathbf{p}) P_f[\{\mathbf{f}\}] \quad (4.2.1)$$

となる [69]。ここで、 $|\partial \mathbf{p} / \partial \mathbf{x}|$ は変数変換で現れるヤコビアンである。式 (4.2.1) の右辺のデルタ関数をフーリエ表示にすると、適当な虚数 $\hat{\mathbf{x}}$ を用いて、

$$P_x[\{\mathbf{x}\}] \propto \int \mathcal{D}\mathbf{f} \int \mathcal{D}\hat{\mathbf{x}} \left| \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial \mathbf{x}} \right| \exp \left[\int dt \hat{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{p} \right] P_f[\{\mathbf{f}\}] \equiv \int \mathcal{D}\hat{\mathbf{x}} P[\{\mathbf{x}, \hat{\mathbf{x}}\}] \quad (4.2.2)$$

と書ける。ここで登場した $\hat{\mathbf{x}}$ が、 \mathbf{x} の補助場である。 $P[\{\mathbf{x}, \hat{\mathbf{x}}\}]$ は、2 つの場 $\{\mathbf{x}, \hat{\mathbf{x}}\}$ の経路確率分布関数で、

$$P[\{\mathbf{x}, \hat{\mathbf{x}}\}] = \exp \left[\int dt \left\{ \hat{\mathbf{x}} \cdot (\dot{\mathbf{x}} - \mathbf{\Lambda}(\mathbf{x})) - \frac{1}{2} \text{div} \mathbf{\Lambda}(\mathbf{x}) \right\} \right] \left\langle \exp \left[\int dt \hat{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{f} \right] \right\rangle \quad (4.2.3)$$

で与えられる。指数の肩に現れた $-\text{div} \mathbf{\Lambda} / 2$ が、ヤコビアンからの寄与である。最後のランダム力の平均は、式 (4.1.2) を用いて厳密に計算できて、最終的な結果は

$$\begin{aligned} P[\{\mathbf{x}, \hat{\mathbf{x}}\}] &= \exp \left[\int dt \left\{ -\hat{\mathbf{x}} \cdot (\dot{\mathbf{x}} - \mathbf{\Lambda}(\mathbf{x})) + k_B \hat{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{L}(\mathbf{x}) \cdot \hat{\mathbf{x}} - \frac{1}{2} \text{div} \mathbf{\Lambda}(\mathbf{x}) \right\} \right] \\ &= \exp [S[\{\mathbf{x}, \hat{\mathbf{x}}\}]] \end{aligned} \quad (4.2.4)$$

となる。ランダム力は一般的に multiplicative としたために、ここで行った操作は若干複雑であるが、ランダム力の性質を Ito 型と解釈すれば可能である [187]。これが MSR 法の出発点となる経路確率分布関数であり、指数の肩に乗った量が作用積分である。密度場に対する式 (4.1.7) に対して、具体的に作用積分を書き下すと、

$$S[\{\rho, \hat{\rho}\}] = \int dt \left[-\hat{\rho} \left\{ \dot{\rho} + \frac{T}{\zeta_0} \nabla \cdot \left(\rho \nabla \frac{\delta S}{\delta \rho} \right) \right\} + \frac{T}{\zeta_0} \rho (\nabla \hat{\rho})^2 \right] \quad (4.2.5)$$

となる。式 (4.2.4) は、非線形項がなければ \mathbf{x} と $\hat{\mathbf{x}}$ から成る 2 次形式である。これを参照系として高次の非線形項を、通常の場合の理論と同様な方法で取り扱うことができる。先に、ダイナミクスに対するダイアグラム展開には、 $\mathbf{C}(t_1 - t_2)$ の他に、プロパゲータ $\mathbf{G}(t_1 - t_2)$

が必要になると書いたが、これは、 $P[\{\mathbf{x}, \hat{\mathbf{x}}\}]$ の定義から、 $\mathbf{G}(t_1 - t_2) = \langle \mathbf{x}(t_1) \hat{\mathbf{x}}(t_2) \rangle$ と書くことができる。補助場を導入し、スピノール $\mathbf{X} = \{\mathbf{x}, \hat{\mathbf{x}}\}$ を用いることによって、 $\mathbf{C}(t)$ と $\mathbf{G}(t)$ を同格に扱うことができるようになったのである。ここまで来れば、あとは場の理論の標準的な手続きを踏襲すればよい。まず母関数として

$$W[\{\xi\}] \equiv \ln \left\langle \exp_+ \left[\int dt \, \xi \cdot \mathbf{X} \right] \right\rangle \quad (4.2.6)$$

を定義する。ここで ξ は \mathbf{X} に働く外場であり、計算の最後でゼロにするものとする。 \exp_+ は時間順序化された指数を表し、時間が新しい変数が常に左に来るものとする。また $W[\{\xi\}]$ をルジャンドル変換し、

$$\Gamma[\{\langle \mathbf{X} \rangle\}] = W[\{\xi\}] - \xi \cdot \langle \mathbf{X} \rangle \quad (4.2.7)$$

によりバーテクス関数の母関数を定義する。ここで、 $\langle \cdots \rangle$ は外場 ξ がある系での平均を表す。これから、任意のモーメント $\mathcal{G}_\xi(1, \cdots, n) = \langle X(1) \cdots X(n) \rangle$ は、母関数を用いて

$$\mathcal{G}_\xi(1, \cdots, n) = \frac{\delta^n W[\{\xi\}]}{\delta \xi(1) \cdots \delta \xi(n)} \quad (4.2.8)$$

と書ける。ここで、引数である整数は、 $1 = (i, t, \pm)$ などを表す。 i は場の自由度、 t は時間、そして \pm はスピノールの成分を表し、スピノールについては $\mathbf{X}(+) = \mathbf{x}$ 、 $\mathbf{X}(-) = \hat{\mathbf{x}}$ のように定義した。この方法で1次のモーメント $\langle X(1) \rangle$ に対して具体的な計算を行うと、Schwinger 方程式、

$$\mathcal{G}_0^{-1}(1, 1) \langle X(1) \rangle = \xi(1) + C(1) + \frac{1}{2} \gamma_3(1, 1, 2) \{ \langle X(1) X(2) \rangle + \langle X(1) \rangle \langle X(2) \rangle \} \quad (4.2.9)$$

を得る。ここで、 $C(1) \equiv (\mathcal{V}_{\alpha\alpha i}, 0)$ は今後の議論に影響しない定数である。 $\mathcal{G}_0(1, 2)$ は、裸のプロパゲータで、その逆数は

$$\mathcal{G}_0^{-1}(1, 2) = i\sigma(1, 2) \frac{d}{dt_2} + \gamma_2(1, 2) \quad (4.2.10)$$

で与えられる。 $\gamma_2(1, 2)$ は、

$$\gamma_2(1, 2) = \begin{pmatrix} 0 & -{}^t\mu \\ -\mu & -2k_B \mathbf{L}^{(0)} \end{pmatrix} \delta(t_1 - t_2) \quad (4.2.11)$$

で定義される対称行列、 $i\sigma(1, 2)$ は、

$$i\sigma(1, 2) = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & -\mathbf{1} \\ \mathbf{1} & \mathbf{0} \end{pmatrix} \delta(t_1 - t_2) \quad (4.2.12)$$

である。裸のバーテクス関数 $\gamma_3(1, 2, 3)$ は、添え字の全ての入れ替えに不変になるようになっていて、そのうちゼロでない成分は、

$$\begin{cases} \gamma_3(i_1, t_1, -; i_2, t_2, +; i_3, t_3, +) = \mathcal{V}_{i_1 i_2 i_3} \delta(t_1 - t_2) \delta(t_1 - t_3) \\ \gamma_3(i_1, t_1, -; i_2, t_2, -; i_3, t_3, +) = 2k_B L_{i_1 i_2, i_3}^{(1)} \delta(t_1 - t_2) \delta(t_1 - t_3) \end{cases} \quad (4.2.13)$$

と、これらの添え字を交換した成分である。2体相関関数 $\mathcal{G}(1, 2) \equiv \mathcal{G}_{\xi=0}(1, 2) = \langle X(1)X(2) \rangle$ を計算するためには、式 (4.2.9) を $\langle\langle X(2) \rangle\rangle$ で微分し、その後、外場をゼロにすればよい。これを行った結果は、

$$\mathcal{G}^{-1}(1, 2) = \mathcal{G}_0^{-1}(1, 2) - \Sigma(1, 2) \quad (4.2.14)$$

となる。ここで、 $\Sigma(1, 2)$ は場の理論で言うところの自己エネルギーで

$$\Sigma(1, 2) = \frac{1}{2} \gamma_3(1, 1, 2) \mathcal{G}(1, 3) \mathcal{G}(2, 4) \Gamma_3(2, 3, 4) \quad (4.2.15)$$

と書ける。

$$\Gamma_3(1, 2, 3) = \frac{\delta \Gamma[\langle\langle \mathbf{X} \rangle\rangle]}{\delta \langle\langle X(1) \rangle\rangle \delta \langle\langle X(2) \rangle\rangle \delta \langle\langle X(3) \rangle\rangle} = \gamma_3(1, 2, 3) + \frac{\delta \Sigma(1, 2)}{\delta \langle\langle X(3) \rangle\rangle} \quad (4.2.16)$$

は非線形項が繰り込まれたバーテクス関数である。このバーテクス関数を最低次の項 $\gamma_3(1, 2, 3)$ で近似したのが MCT で、自己エネルギーは

$$\Sigma(1, 2) \approx \frac{1}{2} \gamma_3(1, 1, 2) \mathcal{G}(1, 3) \mathcal{G}(2, 4) \gamma_3(2, 3, 4) \quad (4.2.17)$$

となる。この自己エネルギーは、MCT で言うところの記憶関数である。これをダイアグラムで書くと、式 (2.1.29) の形をしている。MCT が「バーテクス補正無しの 1 ループ近似」と呼ばれる所以である。一連の式をもう少し具体的な形で書いてみよう。 $\mathcal{G}(1, 2)$ や $\Sigma(1, 2)$ は

$$\mathcal{G}(1, 2) \equiv \begin{pmatrix} \mathbf{C} & \mathbf{G} \\ \mathbf{G}^\dagger & \mathbf{0} \end{pmatrix} \quad \Sigma(1, 2) \equiv \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \Sigma_G^\dagger \\ \Sigma_G & \Sigma_C \end{pmatrix} \quad (4.2.18)$$

と書くことができる。ここで、因果律 $\mathbf{G}(t) = 0$ ($t < 0$) を用いた。“†” は $A_{ij}^\dagger(t - t') = A_{ji}^*(t' - t)$ で表される全ての添え字に対するエルミート共役である。 $t > 0$ に対して、 $\mathbf{C}(t)$ と $\mathbf{G}(t)$ に対する具体的な方程式は、式 (4.2.10)–(4.2.14) を用いて、

$$\begin{cases} \frac{dC_{ij}(t)}{dt} = \mu_{i\alpha} C_{\alpha j}(t) + \int_{-\infty}^t dt' \Sigma_{G,i\alpha}(t - t') C_{\alpha j}(t') + \int_{-\infty}^0 dt' \Sigma_{C,i\alpha}(t - t') G_{\alpha j}^\dagger(t') \\ \frac{dG_{ij}(t)}{dt} = \mu_{i\alpha} G_{\alpha j}(t) + \int_0^t dt' \Sigma_{G,i\alpha}(t - t') G_{\alpha j}(t') \end{cases} \quad (4.2.19)$$

と書くことができる。ここで、記憶関数は

$$\begin{cases} \Sigma_{G,ij}(t) = \nu_{i\alpha\beta} G_{\alpha\lambda}(t) C_{\beta\mu}(t) \nu_{\lambda\mu j} + k_B \nu_{i\alpha\beta} G_{\alpha\lambda}(t) G_{\beta\mu}(t) L_{\lambda\mu,j}^{(1)} \\ \Sigma_{C,ij}(t) = \frac{1}{2} \nu_{i\alpha\beta} C_{\alpha\lambda}(t) C_{\beta\mu}(t) \nu_{j\lambda\mu} + 2k_B \nu_{i\alpha\beta} G_{\alpha\lambda}(t) C_{\beta\mu}(t) L_{j\lambda,\mu}^{(1)} \end{cases} \quad (4.2.20)$$

で与えられる。式 (4.2.20) の $L_{ij,k}^{(1)}$ を含む項は、ランダム力が multiplicative であることに由来する。式 (4.2.20) において、2 種類の記憶関数が登場した。それらの、記憶関数の時間積分の下限が $t = -\infty$ であることには注意を要する。これは、系が熱平衡状態にあることを、まだ積極的に使っていないことに起因する。逆に言えば、式 (4.2.19)–(4.2.20) は、一

般化された MCT とも言うことができ、例えば出発点となった非線形ランジュバン方程式に、シア流による対流項を付け加えても同様な方程式が導出できる。対流項の寄与は、 μ_{ij} に入ってくる。

系が熱平衡状態にあれば、FDT を用いて $\mathbf{G}(t)$ を消去し、 $\mathbf{C}(t)$ だけの方程式で閉じさせることができる、というのが 2.1.2 節で議論したことである。ところが、それは一般的には不可能である。 $\mathbf{G}(t)$ はランダム力に対する系の応答関数であって、外場に対する応答関数ではないからである。系に、 \mathbf{x} に共役な外場 $\mathbf{F}(t)$ が印加されると、エントロピーは $S_F = S + \mathbf{x} \cdot \mathbf{F}/T$ となるであろう。これに対する系の応答関数は、作用積分を用いて容易に計算できて、

$$\chi_{ij}(t) = \frac{1}{T} \langle x_i(t) \hat{x}_\alpha(0) K_{\alpha j}(\mathbf{x}(0)) \rangle = \frac{1}{T} \langle x_i(t) \hat{x}_\alpha(0) \rangle K_{\alpha j}^{(0)} + \frac{1}{T} \langle x_i(t) \hat{x}_\alpha(0) x_\beta(0) \rangle K_{\alpha j, \beta}^{(1)} \quad (4.2.21)$$

となる。この最後の項は、輸送係数 K_{ij} が \mathbf{x} 依存性を持つことに由来している。ここで登場した 3 体相関関数 $\langle x_i(t) \hat{x}_\alpha(t') x_\beta(t') \rangle$ は、式 (4.2.17) の導出と同じ手法で計算することができる。バーテックス補正を無視して 1 ループまで計算すると、 $\langle X(1)X(2)X(3) \rangle \approx \mathcal{G}(1,1)\mathcal{G}(2,2)\mathcal{G}(3,3)\gamma_3(1,2,3)$ であるから、応答関数に対する MCT 方程式は

$$\chi_{ij}(t) = \frac{1}{T} G_{i\alpha}(t) K_{\alpha j}^{(0)} + \frac{1}{T} \int_0^t dt_1 G_{i\alpha}(t-t_1) \mathcal{V}_{\alpha\beta\gamma} G_{\beta\lambda}(t_1) C_{\gamma\mu}(t_1) K_{\lambda j, \mu}^{(1)} \quad (4.2.22)$$

となる。これまでの論文では、この式の第 1 項 $T^{-1} \mathbf{G}(t) \cdot \mathbf{K}^{(0)}$ が応答関数と呼ばれていたが、これは不適当である [186]。プロパゲータと応答関数が (係数を除いて) 一致するのは、輸送係数 K_{ij} が定数、即ち $K_{ij,k}^{(1)} = 0$ の場合だけである。

4.3 モード結合理論と揺動散逸定理

前節で導出した一般化した MCT において、 $G_{ij}(t)$ を消去できるのは、(Class I) と (Class II) の 2 つの場合だけである。(Class I) の場合には、応答関数 $\chi_{ij}(t)$ に、非線形項である、式 (4.2.22) の右辺第 2 項が無いので、自動的に FDT が満たされていることを容易に証明することができる。このときには、式 (4.2.19) の 2 つの式は等価となる。2.1.2 節で行った MCT の導出は、まさにこの (Class I) の場合に対応していたのである。

では (Class II) の場合はどうだろうか。これはエントロピーが 2 次形式で書ける、つまり \mathbf{x} の平衡分布がガウス型である場合である。このとき、 \mathbf{x} の平衡揺らぎ $\mathbf{C}(t=0)$ とエントロピーの間には、 $C_{ij}(0) = -k_B [\Omega^{(2)}]_{ij}^{-1}$ の関係が成立する。実は、(Class II) の場合に限って、 $\mathbf{C}(t)$ と $\mathbf{G}(t)$ の間には単純な関係式、

$$\mathbf{G}(t) = \theta(t) \mathbf{C}(t) \cdot \mathbf{C}^{-1}(0) \quad (4.3.1)$$

が成立することを証明できる。 $\theta(t)$ はステップ関数である。式 (4.3.1) は、Deker らが L_{ij} が定数である場合、つまり輸送係数 M_{ij} にのみ \mathbf{x} 依存性がある場合について証明した [186]。

我々は、式 (4.3.1) は、ランダム力が multiplicative、即ち $L_{ij,k}^{(1)} \neq 0$ の場合でも成立することを証明した [182]。その証明は以下の通りである。まず、式 (4.3.1) の両辺の時間微分を取り、式 (4.2.19) の 1 行目の方程式を用いると、

$$\frac{d\mathbf{G}}{dt} = \mathbf{1} + \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{G} + \theta(t) \left\{ \boldsymbol{\Sigma}_G \otimes \mathbf{C} + \boldsymbol{\Sigma}_D \otimes \mathbf{G}^\dagger \right\} \cdot \mathbf{C}^{-1}(0) \quad (4.3.2)$$

となる。ここで、 $\mathbf{A} \otimes \mathbf{B} \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dt' A_{i\alpha}(t-t_1) B_{\alpha j}(t')$ という記号を導入した。 $\boldsymbol{\Sigma}_G \otimes \mathbf{C} \cdot \mathbf{C}^{-1}(0)$ の中で \mathcal{M}_{ijk} を含む項は、式 (4.3.1) を使って整理できる。例えば $t' \leq 0$ の場合に注目すると、以下のように書くことができる。

$$\mathcal{V}_{i\alpha\beta} G_{\alpha\lambda}(\tau) C_{\beta\mu}(\tau) \mathcal{M}_{\lambda\mu\nu} C_{\nu j}(t_1) = -\frac{1}{2} \mathcal{V}_{i\alpha\beta} C_{\alpha\lambda}(\tau) C_{\beta\mu}(\tau) \mathcal{M}_{\nu\lambda\mu} G_{\nu j}^\dagger(t') \quad (4.3.3)$$

ここで $\tau = t - t'$ である。式 (4.3.3) の変形において、 $\Omega_{ij}^{(2)}$ と \mathcal{M}_{ijk} の間に成立する、以下の恒等式を用いた。

$$\Omega_{i\alpha}^{(2)} \mathcal{M}_{\alpha j k} + \Omega_{j\alpha}^{(2)} \mathcal{M}_{\alpha k i} + \Omega_{k\alpha}^{(2)} \mathcal{M}_{\alpha i j} = 0 \quad (4.3.4)$$

この式は、可逆項がエントロピー生成に寄与しないという性質から、ただちに導かれる [64]。一方、 $\boldsymbol{\Sigma}_G \otimes \mathbf{C} \cdot \mathbf{C}^{-1}(0)$ のうち、オンサガー係数を含む項は

$$\begin{aligned} & \left\{ G_{\alpha\lambda}(\tau) C_{\beta\mu}(\tau) \mathcal{L}_{\lambda\mu k} + k_B G_{\alpha\lambda}(\tau) G_{\beta\mu}(\tau) L_{\lambda\mu, k}^{(1)} \right\} C_{kj}(t') \\ &= \left\{ -2k_B G_{\alpha\lambda}(\tau) C_{\beta\mu}(\tau) L_{k\lambda, \mu}^{(1)} - \frac{1}{2} C_{\alpha\lambda}(\tau) C_{\beta\mu}(\tau) \mathcal{L}_{k\lambda\mu} \right\} G_{kj}^\dagger(t') \end{aligned} \quad (4.3.5)$$

のように整理される。式 (4.3.3) と (4.3.5) の和は、式 (4.3.2) の $\boldsymbol{\Sigma}_C \otimes \mathbf{G}^\dagger \cdot \mathbf{C}^{-1}(0)$ とキャンセルする。同様に、 $t' \geq 0$ の場合には、 $\boldsymbol{\Sigma}_G \otimes \mathbf{C} \cdot \mathbf{C}^{-1}(0)$ は $\boldsymbol{\Sigma}_G \otimes \mathbf{G}^\dagger$ と書くことができる。故に、式 (4.3.2) は、式 (4.2.19) における $\mathbf{G}(t)$ に対する方程式と等価となる。つまり、式 (4.3.1) が証明された。

同じ方法で FDT も証明することができる。式 (4.3.1) の時間微分をとり、式 (4.2.19) における $\mathbf{G}(t)$ に対する方程式を代入すると、

$$\frac{d\mathbf{C}(t)}{dt} = -k_B \mathbf{G}(t) \cdot \mathbf{K}^{(0)} + \int_0^t dt' \mathbf{G}(t-t') \cdot \boldsymbol{\Sigma}_G(t') \cdot \mathbf{C}(0) \quad (4.3.6)$$

を得る。この表式において $\boldsymbol{\Sigma}_G(t) \cdot \mathbf{C}(0)$ は、式 (4.3.1) と $M_{ij,k}^{(1)}$ の反対称性を用いて、

$$\{\boldsymbol{\Sigma}_G(t) \cdot \mathbf{C}(0)\}_{ij} = -k_B \mathcal{V}_{i\alpha\beta} G_{\alpha\lambda}(t) C_{\beta\mu}(t) K_{\lambda j, \mu}^{(1)} \quad (4.3.7)$$

と書くことができる。従って、式 (4.3.6) の右辺は、式 (4.2.22) における $-k_B T \chi_{ij}(t)$ と等くなる。これは FDT に他ならない。

最後に $\mathbf{C}(t)$ に対する閉じた方程式を導こう。先と同様に、 $t' \leq 0$ の場合、 $\boldsymbol{\Sigma}_C \otimes \mathbf{G}^\dagger$ は $\boldsymbol{\Sigma}_G \otimes \mathbf{C}$ と打ち消しあう。一方、 $t' \geq 0$ の場合の $\boldsymbol{\Sigma}_G(t)$ は

$$\Sigma_{G,ij}(t) = -\frac{1}{2} \mathcal{V}_{i\alpha\beta} C_{\alpha\lambda}(t) C_{\beta\mu}(t) (\mathcal{V} - 2\mathcal{L})_{\nu\lambda\mu} C_{\nu j}^{-1}(0) = M_{ij}(t) \quad (4.3.8)$$

と書けるから、

$$\frac{dC_{ij}(t)}{dt} = \mu_{i\alpha} C_{\alpha j}(t) + \int_0^t dt' M_{i\alpha}(t-t') C_{\alpha j}(t') \quad (4.3.9)$$

を得る。これが (Class II) の場合の MCT である。以上の導出で、式 (4.3.8) のヴァーテクス関数に、multiplicative ノイズに由来する $-2\mathcal{L}$ が存在することは本質的である。これを無視すると、記憶関数の符号が一部分、逆になってしまう。

(Class II) での、FDT の成立と式 (4.3.9) の導出の絶妙さを見ると、(Class II) より一般的な (Class III) に対して、式 (4.2.19) が一般に FDT を満たさないことは容易に想像できるだろう。式 (4.2.21) から明らかなように、応答関数が 3 体相関関数を含むからである。このために、相関関数 $\mathbf{C}(t)$ に対するダイアグラム展開と応答関数 $\chi(t)$ に対するそれが、展開の各段階で閉じていないのである。(Class II) はそれができる唯一の例外なのだ。

不幸なことに、我々が興味を持っている式 (4.1.7) は、(Class III) に属する。その理由は、オンサガー係数が ρ に依存する (ノイズが multiplicative である) ことと、式 (4.1.9) のエントロピーに、理想気体の項 $\rho(\mathbf{r}) \ln\{\rho(\mathbf{r})/\rho_0\}$ があるからであった。そこで、式 (4.1.7) を (Class II) で近似することはできないだろうか。密度も含む流体力学変数の熱平衡揺らぎは、長波長の極限ではガウス型となる。実は、かなり波長が短い、分子間距離程度の微視的なスケールにおいても、密度揺らぎはほとんどガウスのであることが知られている [188]。ならば、エントロピーを $S \approx S_0 - k_B \int d\mathbf{k} |\delta\rho_{\mathbf{k}}|^2 / 2NS(k)$ のように近似してもよさそうなものである。しかしそれは許されない。このガウス近似を行って、式 (4.1.11) で、 $\Omega_{\rho_{\mathbf{k}}\rho_{\mathbf{k}'}\rho_{\mathbf{k}''}}^{(3)} = 0$ とし、式 (4.1.7) を (Class II) に属するとみなして、素直に式 (4.3.9) を書き下すと、

$$\frac{\partial F(k, t)}{\partial t} = -\frac{D_0 k^2}{S(k)} \left\{ F(k, t) - \int_0^t dt' M'(k, t-t') F(k, t') \right\} \quad (4.3.10)$$

となる。記憶関数は、

$$M'(k, t) = \frac{D_0}{2\rho_0} \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \left\{ \frac{\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{q}}{S(q)} + \frac{\hat{\mathbf{k}} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{q})}{S(|\mathbf{k} - \mathbf{q}|)} \right\}^2 F(q, t) F(|\mathbf{k} - \mathbf{q}|, t) \quad (4.3.11)$$

である。これと本来の MCT 方程式である式 (2.6) を見比べると、2つの大きな相違点がある。一つは、式 (4.3.10) の最後の $F(k, t)$ の項に時間微分がない点、もう一つは、式 (4.3.11) におけるヴァーテクス関数の形である。前者は、overdamp してしまった方程式を出発点としている場合に常についてまわる、記憶関数の過少見積りの問題である。これは、変数として運動量も考慮に入れて、underdamp の方程式から出発するか、あるいは射影演算子法を用いる場合であれば、既約射影演算子 [189] を導入することにより避けることができる。後者の問題は深刻である。バーテクス関数は粒子の 2 体衝突を実効相互作用 $c(k)$ で表現したものであるが、式 (4.3.11) では、 $c(k)$ の代わりに $-1/\rho_0 S(k) = c(k) - 1/\rho_0$ が現れている。すると、バーテクスが短波長の極限でもゼロにならないために、式 (4.3.11) の波数積分は紫外発散してしまう。これは、密度揺らぎの高次の項を正しく取り入れなかつ

たことが原因である。以上のような問題は、長波長の揺らぎが重要である、通常の臨界現象では現れなかったものである。微視的な長さをまともに扱わなくてはならないガラス転移ならではの微妙で重要な問題であり、注意深い理論の取り扱いが必要である。

最後に、式 (4.1.7) に対して、FDT を満たしていない MCT である式 (4.2.19) を、 $\mathbf{C}(t)$ と $\mathbf{G}(t)$ を連立させたままで書き下しておこう。式 (4.1.10)–(4.1.11) を、式 (4.2.19) に代入すると、

$$\begin{cases} \frac{\partial F(k, t)}{\partial t} = -\frac{D_0 k^2}{S(k)} F(k, t) + \int_{-\infty}^t dt' \Sigma_G(k, t-t') F(k, t') \\ \quad + \int_{-\infty}^0 dt' \Sigma_C(k, t-t') G(k, -t') \\ \frac{\partial G(k, t)}{\partial t} = -\frac{D_0 k^2}{S(k)} G(k, t) + \int_0^t dt' \Sigma_G(k, t-t') G(k, t') \end{cases} \quad (4.3.12)$$

を得る。記憶関数は

$$\begin{cases} \Sigma_G(k, t) = \rho_0 D_0^2 \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} V_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) G(q, t) F(p, t) V_{-\mathbf{q}}(\mathbf{p}, \mathbf{k}) \\ \quad - D_0^2 \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} V_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \{ \mathbf{k} \cdot \mathbf{q} c(q) + \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} c(p) \} G(q, t) G(p, t) \mathbf{q} \cdot \mathbf{p} \\ \Sigma_C(k, t) = \frac{\rho_0 D_0^2}{2} \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} V_{\mathbf{k}}^2(\mathbf{q}, \mathbf{p}) F(q, t) F(p, t) \\ \quad + 2D_0^2 \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} V_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) G(q, t) F(p, t) \mathbf{k} \cdot \mathbf{q} \end{cases} \quad (4.3.13)$$

である。ここで、 $\mathbf{p} = \mathbf{k} - \mathbf{q}$ である。一方、応答関数は、式 (4.2.22) から

$$k_B T \chi(k, t) = D_0 k^2 G(k, t) + \int_0^t dt' G(k, t-t') \Sigma_\chi(k, t') \quad (4.3.14)$$

となる。ここで、

$$\Sigma_\chi(k, t) = D_0^2 \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} V_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) G(q, t) F(p, t) \mathbf{q} \cdot \mathbf{k} \quad (4.3.15)$$

である。

ここで、FDT の問題に加えて、さらにもう一つ、大きな困難が現れたことがおわかりだろうか。式 (4.3.13) には、相互作用を表すバーテックス関数 $V_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ を、1 つしか持たない記憶関数がいくつか現れている。実際に計算すると明らかなように、これらの記憶関数の波数積分は、紫外発散してしまう。よしんば、FDT の問題をクリアして MCT が場の理論に載ったとしても、プロパゲータを消去する前の記憶関数が発散しては話にならない。プロパゲータと相関関数を同等に扱わなくてはならない非平衡状態に、MCT を応用する場合に、この問題は致命的である。この紫外発散の問題は、MSR 法とは何の関わりもない。その原因は出発点の方程式である、式 (2.1.16) にまで遡らなくてはならない。この方程式の非線形項である相互作用項を、 $\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ を用いて書き下すと、

$$\rho(\mathbf{r}) \nabla \int d\mathbf{r}' v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho(\mathbf{r}') \propto \sum_{i,j}^N \nabla v(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|) \quad (4.3.16)$$

となる。ここで和は全ての粒子のペアに対して取っているが、これは正確ではない。粒子は自分自身と相互作用できないから、 $i = j$ の場合を除外しなくてはならないのである。これをしなくても、相互作用項は $v(0) = \infty$ となるから、 $i = j$ の場合は自動的に除外され、通常は気にしなくてもよい。しかし、今のように、 $v(r)$ を $-k_B T c(r)$ で近似した場合は話が変わってくる。 $c(r)$ は $r = 0$ でも有限であるから $i = j$ を除外しないと、相互作用を二重に数え上げてしまうことになるのである。上記の記憶関数の紫外発散は、この二重数え上げが原因である。これを矯正するには、注目している粒子の密度と、その他全ての粒子を別々に扱わなくてはならない [190]。より正確に書くと、全体の密度場の代わりに、1つの粒子の密度場を $\rho_i(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ で導入し、それに対する非線形ランジュバン方程式、

$$\frac{\partial \rho_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D_0 \nabla \cdot \left\{ \nabla \rho_i(\mathbf{r}, t) - \rho_i(\mathbf{r}, t) \nabla \int d\mathbf{r}' c(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \sum_{j=1} \rho_j(\mathbf{r}', t) \right\} + f_i(\mathbf{r}, t) \quad (4.3.17)$$

から出発すればよい。ダッシュをつけた和は、 $i = j$ を除くことを意味している。この方程式に対して MSR の手続きを施すと、自己中間散乱関数 $F_s(k, t) = \langle \delta \rho_{i,\mathbf{k}}(t) \delta \rho_{i,\mathbf{k}}^*(0) \rangle$ と、distinct 相関関数 $F_d(k, t) = V^{-1} \langle \delta \rho_{i,\mathbf{k}}(t) \delta \rho_{j,\mathbf{k}}^*(0) \rangle$ ($i \neq j$) の2種類の相関関数が必要になる。当然、それに対応したプロパゲータも2種類必要となる。この2つの相関関数を、最後に $F(k, t) = F_s(k, t) + \rho_0 F_d(k, t)$ と足し合わせると、我々が計算したい密度全体の相関関数が得られる。また、相互作用を正しく数え上げているので、記憶関数の紫外発散の問題は解決される。

4.4 Biroli らの方法と金-川崎による改善

我々が前節で述べた困難についての論文を発表した頃 [182]、Biroli らはエレガントな方法で、この困難を克服するアイデアを思いついた [183]。これは時間反転対称性を巧みに用いたもので、熱平衡状態において、ダイアグラム展開の各段階で FDT の成立を保証するように、MSR 法を一般化したものである。その方法をここで紹介する。まず、時間反転対称性から FDT が導出されることを見るために、簡単な1変数の非線形ランジュバン方程式、

$$\dot{x} = -\nabla v(x) + f(t) \quad (4.4.1)$$

を考えよう。 $v(x)$ は相互作用項、 $f(t)$ はランダム力で additive なノイズとする。これに対する作用積分は、

$$S[X] = \int dt \left[-\hat{x} \{ \dot{x} + \nabla v(x) \} + k_B T \hat{x}^2 \right] \quad (4.4.2)$$

である。彼らは、作用積分が、以下のような時間反転対称操作に対して不変であることに注目した。

$$\begin{cases} x(-t) = x(t) \\ \hat{x}(-t) = \hat{x}(t) - \frac{1}{k_B T} \frac{\partial x(t)}{\partial t} \end{cases} \quad (4.4.3)$$

これと時間並進対称性を組み合わせると、ただちに

$$\langle x(t)\hat{x}(t') \rangle = \langle x(t')\hat{x}(t) \rangle - \frac{1}{k_B T} \frac{\partial}{\partial t} \langle x(t)x(t') \rangle \quad (4.4.4)$$

を得る。 $t > t'$ であれば、因果律より $\langle x(t')\hat{x}(t) \rangle = 0$ である。 $\langle x(t)\hat{x}(t') \rangle$ は今の場合応答関数であるから、式 (4.4.4) は FDT に他ならない。

この議論を、式 (4.1.1) で与えられる非線形ランジュバン方程式に一般化することができる。時間反転に対して、補助場が以下のような性質を持つとすれば、式 (4.2.4) で定義される作用積分は不変である。

$$\hat{\mathbf{x}}(-t) = -\hat{\mathbf{x}}(t) - \frac{\delta S}{\delta \mathbf{x}(t)} \quad (4.4.5)$$

この式から FDT、

$$\frac{1}{k_B T} \frac{\partial}{\partial t} C(t-t') = \frac{1}{T} \langle \mathbf{x}(t)\hat{x}_\alpha(t') K_{\alpha j}(\mathbf{x}(t')) \rangle \quad (4.4.6)$$

がただちに導かれる。MSR において FDT が保存しないのは、式 (4.4.5) の最後の項が、 \mathbf{x} の非線形関数であることが原因であることに気がついた彼らは、新しい変数として

$$\boldsymbol{\theta}(t) = \frac{\delta S}{\delta \mathbf{x}(t)} \quad (4.4.7)$$

を導入した。この $\boldsymbol{\theta}$ を用いて、経路確率分布関数を

$$\begin{aligned} P[\{\mathbf{x}, \hat{\mathbf{x}}\}] &= \int \mathcal{D}\boldsymbol{\theta} \, \delta\left(\boldsymbol{\theta} - \frac{\delta S}{\delta \mathbf{x}(t)}\right) P[\{\mathbf{x}, \hat{\mathbf{x}}\}] \\ &\equiv \int \mathcal{D}\boldsymbol{\theta} \int \mathcal{D}\hat{\boldsymbol{\theta}} \exp\left[S_{\text{new}}[\{\mathbf{x}, \hat{\mathbf{x}}, \boldsymbol{\theta}, \hat{\boldsymbol{\theta}}\}]\right] \end{aligned} \quad (4.4.8)$$

と書き換えると、自然に新しい作用積分

$$S_{\text{new}}[\{\mathbf{x}, \hat{\mathbf{x}}, \boldsymbol{\theta}, \hat{\boldsymbol{\theta}}\}] \equiv \hat{\boldsymbol{\theta}} \cdot \left(\boldsymbol{\theta} - \frac{\delta S}{\delta \mathbf{x}(t)}\right) - \hat{\mathbf{x}} \cdot \dot{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{L}(\mathbf{x}) \cdot \boldsymbol{\theta} + k_B \hat{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{L}(\mathbf{x}) \cdot \hat{\mathbf{x}} \quad (4.4.9)$$

が導入される。この新しい変数 $\{\mathbf{x}, \hat{\mathbf{x}}, \boldsymbol{\theta}, \hat{\boldsymbol{\theta}}\}$ で定義される作用積分は、以下の時間反転対称操作に対して不変である。

$$\begin{cases} \hat{\mathbf{x}}(-t) = -\hat{\mathbf{x}}(t) + \boldsymbol{\theta}(t) \\ \hat{\boldsymbol{\theta}}(-t) = \hat{\boldsymbol{\theta}}(t) + \frac{\partial \mathbf{x}(t)}{\partial t} \end{cases} \quad (4.4.10)$$

この新しい時間反転操作は、線形変換になっていることに注意してほしい。さらに応答関数は、新しい変数を用いると、

$$\chi(t) \propto \langle \mathbf{x}(t)\hat{\boldsymbol{\theta}}(0) \rangle \quad (4.4.11)$$

と書けることもただちにわかる。応答関数が単純な2体相関関数として書けるのである！つまりダイアグラム展開の各段階で、非線形項の干渉に邪魔されることなく、FDTを保存するような展開が可能となるのである。しかし、このアイデアをもとに具体的な計算を実行

すると、たちまち困難に直面する。1ループまでの近似で得られた、4つの変数 $\{x, \hat{x}, \theta, \hat{\theta}\}$ から成る MCT 方程式において、密度がゼロの極限、つまり相互作用のない極限を取っても、記憶関数がゼロにならないのである。

この問題に気がついたのが、Kim と川崎である [184]。問題の所在は、式 (4.4.7) で表される θ の定義にある。この式で、 $\delta S/\delta x = ax + bx^2 + \dots$ のように展開すると、最初の項 ax は、理想気体であっても生き残る筈の線形項を含んでいる。エントロピー中に含まれる、相互作用に無関係な項までも、非線形項の 1 部として残してしまったことが、上の問題を引き起こしていたのである。この線形項は、MSR の手法では、何ら害にならないものであるから、わざわざ変数 θ の定義の中に残しておく必要はない。そこで、彼らは式 (4.4.7) を、 $\delta S'/\delta x \equiv \delta S/\delta x - ax$ と置き換えて、改めて

$$\theta(t) = \frac{\delta S'}{\delta x(t)} \quad (4.4.12)$$

を定義した。これにより以上の問題は解決する。この方法と MSR 法を組み合わせることにより、彼らは FDT と矛盾しない、相関関数と応答関数に対する MCT 方程式を導出した。彼らが最終的に得た、相関関数のみで閉じた方程式は、

$$\frac{\partial F(k, t)}{\partial t} = -\frac{D_0 k^2}{S(k)} \left\{ F(k, t) + \int_0^t dt' \left[M^{(1)}(k, t-t') \frac{\partial F(k, t')}{\partial t'} + M^{(2)}(k, t-t') F(k, t') \right] \right\} \quad (4.4.13)$$

である。ここで現れた 2 つの記憶関数は、それぞれ

$$\begin{cases} M^{(1)}(k, t) = \frac{S(k)}{2\rho_0} \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} V_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}, \mathbf{k}-\mathbf{q}) F(|\mathbf{k}-\mathbf{q}|, t) F(\mathbf{q}, t) \\ M^{(2)}(k, t) = \frac{D_0}{2\rho_0} \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \{ V_{\mathbf{k}}^2(\mathbf{q}, \mathbf{k}-\mathbf{q}) + k V_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}, \mathbf{k}-\mathbf{q}) \} F(|\mathbf{k}-\mathbf{q}|, t) F(\mathbf{q}, t) \end{cases} \quad (4.4.14)$$

で与えられる。式 (4.4.13) は、我々が知っている MCT 方程式 (式 (2.6)) と微妙に異っている。式 (4.4.13) には、式 (4.4.14) で定義される 2 つの記憶関数が登場する上に、パーテックス関数の表現も異なる。ところが、もし式 (4.4.13) の第 2 項の記憶項に現れる、 $F(k, t)$ を、

$$F(k, t) \approx -\frac{S(k)}{D_0 k^2} \frac{\partial F(k, t)}{\partial t} \quad (4.4.15)$$

のように、最低次の近似式で置き換えると、2 つの記憶関数に現れる、 $V_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}, \mathbf{k}-\mathbf{q})$ の線形項が打ち消しあい、式 (2.6) と一致することがわかる。しかし、このような近似は、FDT との整合性を失うことになるので許されない。

この微妙な違いは、前節でも既に議論したとおり、overdamp 極限の方程式である、式 (2.1.16) を出発点としたことが主な理由であると思われる。overdamp 方程式に対して、場の理論を適用すると、常に記憶関数を過少に見積もってしまうのである。これを避けるためには、運動量と密度の両方を考慮して、underdamp の方程式を出発点としなければならない。underdamp の方程式から MCT 方程式が得られたら、最後に overdamp の極限を

取り、さらに密度と運動量の混合モードや運動量モードを無視すれば、式 (2.6) に完全に一致する方程式が得られるものと予想される。また運動量モードなどを無視しなければ、これまでの理論 [181] の欠陥を補った、MCT の「完全版」となるだろう。これは推測であるが、自己中間散乱関数 $F_s(k, t)$ や拡散係数に対して、このような解析を行えば、式 (2.7) の Sjögren の公式のような結果が得られるのではないだろうか。

熱平衡状態の MCT については、ゴールにかなり近いところまで来た。しかし前節の最後に述べたような問題が、ここでも残っているように思われる。つまり、FDT を用いて応答関数を消去する前の、全ての変数に対して連立した MCT 方程式に現れる、何種類かの記憶関数は、式 (4.3.13) に現れたようなタイプの紫外発散の問題を孕んでいると思われる。しかし、この問題も、式 (4.3.17) で行ったように、 $F(k, t)$ を $F_s(k, t)$ と $F_d(k, t)$ に分けて考えることにより解決できるであろう。

5 おわりに

以上、ガラス転移理論における MCT の成功と欠点、そして最近の MCT の発展について議論した。ガラス転移における MCT は、時代遅れで手垢にまみれた古い理論ではなく、欠点を多く含みながらも、現在もお目覚しく進展していることがわかっていただけたことと思う。川崎が指摘したように、「現在のガラスの MCT は未だ赤ん坊である。しかし大きな可能性を秘めた赤ん坊である」と言えよう [50]。氏は同時に、「もしガラスの最終的な理論が将来仮に作られる事があるとすれば、恐らくそれは現在の MCT と似ても似つかぬ形のものになろう」と書かれている。同感である。MCT はガラスの平均場理論と呼ばれているが、臨界現象における平均場理論のような役割を、MCT が果たすとは思えない。MCT 臨界点よりも低温側では、明らかに MCT やその改善だけでは捉えることのできない、ダイナミクスのクロスオーバーがあると思われるからである。しかし、低温領域では、実験を説明することができ、かつ第一原理理論と呼べるような理論は絶無である。どのような新理論が今後発展するにしても、実験による厳しい検証をクリアしなくてはならない。決して楽観的な状況ではないが、MCT の成功は、ガラス転移の理解に向けての出発点としては悪くないことを証明しているように思われる。

ここで取り上げた内容や文献は、筆者の主観に著しく偏っていることをとりわけ強調したい。ガラス転移研究は膨大な蓄積がある分野であり、浅学の筆者が、それらを遺漏なく取り上げることがもとより不可能である。本稿で目指したことは、文献で取り上げられることの少ない MCT の限界や問題点を中心に、既発表・未発表を問わずに、なるべく詳細に書くことであった。そのため、重要であるにも関わらず取り上げなかった研究も多い。それらは原論文や教科書で補っていただきたい。

付録 A 式 (2.1.16) の導出

コロイド分散系の密度場が従う、overdamp 極限での方程式である式 (2.1.16) は、一種の fluctuating hydrodynamics 方程式である。いくつかの導出方法があるだろうが、ここでは確率変数の変更の標準的な方法を紹介する [68, 72]。出発点は、コロイド粒子の位置座標に対するランジュバン方程式 (式 (2.1.15)) である。これに対応した、コロイド粒子の確率過程を記述する分布関数 $P^{(N)}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N, t) \equiv P^{(N)}(\{\mathbf{R}_i\}, t)$ を考える。 $P^{(N)}(\{\mathbf{R}_i\}, t)$ が従う Smoluchovski 方程式は、

$$\begin{aligned} \frac{\partial P^{(N)}(\{\mathbf{R}_i\}, t)}{\partial t} &= \sum_{i=1}^N D_0 \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_i} \cdot \left\{ \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_i} + \frac{1}{k_B T} \frac{\partial U_N}{\partial \mathbf{R}_i} \right\} P^{(N)}(\{\mathbf{R}_i\}, t) \\ &= \Omega_N(\{\mathbf{R}_i\}) P^{(N)}(\{\mathbf{R}_i\}, t) \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

である。ここで、 $U_N = \sum_{i \neq j}^N v(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|)/2$ は全ポテンシャルエネルギー、 $\Omega_N(\{\mathbf{R}_i\})$ は Smoluchovski 演算子である。我々の目標は、この分布関数を以下の式で定義される、密度場に対する分布関数に翻訳しなおして、密度場に対する Smoluchovski 方程式を導出すること、そしてそれに対応したランジュバン方程式を導くことである。

$$P(\rho, t) = \int d\mathbf{R}_1 \cdots \int d\mathbf{R}_N \delta[\rho - \tilde{\rho}] P^{(N)}(\{\mathbf{R}_i\}, t) = \langle \delta[\rho - \tilde{\rho}] \rangle \quad (\text{A.2})$$

ここで $\delta[\dots]$ はデルタ汎関数、 $\tilde{\rho}(\mathbf{r}, t)$ は式 (1.1.2) で定義した密度場である。 $P(\rho, t)$ の時間微分を取ると、

$$\frac{\partial P(\rho, t)}{\partial t} = \left\langle \Omega_N^\dagger(\{\mathbf{R}_i\}) \delta[\rho - \tilde{\rho}] \right\rangle \quad (\text{A.3})$$

を得る。 $\Omega_N^\dagger(\{\mathbf{R}_i\})$ は $\Omega_N(\{\mathbf{R}_i\})$ の共役演算子である。Smoluchovski 演算子はエルミートではなく、

$$\Omega_N^\dagger(\{\mathbf{R}_i\}) = \sum_{i=1}^N D_0 \left\{ \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_i} - \frac{1}{k_B T} \frac{\partial U_N}{\partial \mathbf{R}_i} \right\} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_i} \quad (\text{A.4})$$

となる。式 (A.3) を実際に計算すると、一階微分は

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_i} \delta[\rho - \tilde{\rho}] = \int d\mathbf{r} \{ \nabla_{\mathbf{r}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \} \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} \delta[\rho - \tilde{\rho}] \quad (\text{A.5})$$

となる。これをもう一度微分すると、

$$\sum_i \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_i^2} \delta[\rho - \tilde{\rho}] = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{\delta^2}{\delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}')} \{ \nabla_{\mathbf{r}} \cdot \rho(\mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{r}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \} \delta[\rho - \tilde{\rho}] \quad (\text{A.6})$$

となる。同様に、式 (A.3) でポテンシャルを含む項は

$$\sum_{i=1}^N \frac{\partial U_N}{\partial \mathbf{R}_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_i} \delta[\rho - \tilde{\rho}] = \int d\mathbf{r} \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} \left\{ \nabla_{\mathbf{r}} \cdot \rho(\mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{r}} \frac{\delta \mathcal{H}_i[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right\} \delta[\rho - \tilde{\rho}] \quad (\text{A.7})$$

となる。ここで、相互作用エネルギーを

$$\mathcal{H}_i[\rho] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \{ \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') - \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}) \} \quad (\text{A.8})$$

で定義した。式 (A.3) と (A.6)–(A.7) を組み合わせると、

$$\frac{\partial P(\rho, t)}{\partial t} = - \int d\mathbf{r} \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} \left[D_0 \nabla_{\mathbf{r}}^2 \rho(\mathbf{r}) + \frac{1}{k_B T} \nabla \cdot \rho(\mathbf{r}) \nabla \int d\mathbf{r}' v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho(\mathbf{r}') \right. \\ \left. - k_B L_{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')} \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r}')} \right] P(\rho, t) \quad (\text{A.9})$$

を得る。ここで、一般化されたオンサガー係数は式 (4.1.8) で与えられる。ここで全系のエントロピー $S[\rho]$ を、系の熱平衡分布関数 $P_{\text{eq}}[\rho]$ を用いて $S[\rho] \equiv k_B \ln \langle \delta[\rho - \tilde{\rho}] \rangle_{\text{eq}} = k_B \ln P_{\text{eq}}[\rho]$ で定義する。この $S[\rho]$ を用いると、式 (A.9) は

$$\frac{\partial P(\rho, t)}{\partial t} = - \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} L_{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')} \left\{ \frac{\delta S[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}')} - k_B \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r}')} \right\} P(\rho, t) \quad (\text{A.10})$$

と書ける。式 (A.10) に等価なランジュバン方程式は、

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \int d\mathbf{r}' L_{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')} \frac{\delta S[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}')} + f_\rho(t) \quad (\text{A.11})$$

である。これは式 (2.1.16) に他ならない。

付録 B 式 (3.1.5) の数値解析法

この付録では、式 (3.1.5) を数値的に解くアルゴリズムを紹介する。式 (3.1.5) は数学的には、エージング系の MCT とほぼ等価であるため、汎用性が高いと思われる [106]。基本的な考え方は、Fuchs らが開発した熱平衡状態の MCT の数値積分ルーチンを、2 つの時間を引数に持つ場合に拡張することである [75]。

まず、新しい変数として、

$$Q(t, t') \equiv 1 - C(t, t') - \int_{t'}^t ds G(t, s) \quad (\text{B.1})$$

を導入する。 $Q(t, t')$ は FDT からのずれを表す関数である。この新変数を用いると、式 (3.1.5) は以下のように書き換えられる。

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C(t, t')}{\partial t} = -\mu(t)C(t, t') + P(t, t') \\ \quad - \int_{t'}^t ds \left[f'(t, s) \frac{\partial C(s, t')}{\partial s} - f''(t, s) \frac{\partial Q(t, s)}{\partial s} C(s, t') \right] \\ \frac{\partial Q(t, t')}{\partial t} = -1 + \mu(t) - \mu(t)Q(t, t') - P(t, t') \\ \quad - \int_{t'}^t ds \left[f'(t, s) \frac{\partial Q(s, t')}{\partial s} + f''(t, s) \frac{\partial Q(t, s)}{\partial s} \{1 - Q(s, t')\} \right] \end{array} \right. \quad (\text{B.2})$$

ここで、 $f(t, t') \equiv f(C(t, t'))$ 、

$$P(t, t') = hC(t', 0) + \int_0^{t'} ds \left[f'(t, s) \frac{\partial Q(t', s)}{\partial s} + f''(t, s) \frac{\partial Q(t, s)}{\partial s} C(t', s) \right] \quad (\text{B.3})$$

である。また、 $\mu(t) = 1 + P(t, t)$ である。上の式では、温度 T は時間の定義に吸収させて、全ての変数が無次元量になるように定義しなおしてある。式 (B.2) は、 (t, t') で張られる 2 次元空間 (ただし $t \geq t'$) で、グリッドサイズ δ の格子に離散化することにより、積分することができる。まず、式 (B.2) と (B.3) は、以下のような 4 種類の積分から成ることに注意しよう。

$$\begin{cases} I^{(1)}(t, t') = \int_{t'}^t ds A(t, s) \frac{\partial B(s, t')}{\partial s}, & I^{(2)}(t, t') = \int_{t'}^t ds A(t, s) \frac{\partial B(t, s)}{\partial s} C(s, t') \\ I^{(3)}(t, t') = \int_0^{t'} ds A(t, s) \frac{\partial B(t', s)}{\partial s}, & I^{(4)}(t, t') = \int_0^{t'} ds A(t, s) \frac{\partial B(t, s)}{\partial s} C(t', s) \end{cases} \quad (\text{B.4})$$

これらの積分で、時間を δ の幅にスライスすると、例えば $I^{(1)}(t = t_i, t' = t_j) \equiv I_{i,j}^{(1)}$ ($i > j$) は

$$\begin{aligned} I_{i,j}^{(1)} &= \int_{t_m}^{t_i} ds A(t_i, s) \frac{\partial B(s, t_j)}{\partial s} + \int_{t_j}^{t_m} ds A(t_i, s) \frac{\partial B(s, t_j)}{\partial s} \\ &= A_{i,m} B_{m,j} - A_{i,j} B_{j,j} + \sum_{l=m+1}^i \int_{t_{l-1}}^{t_l} ds A(t_i, s) \frac{\partial B(s, t_j)}{\partial s} \\ &\quad - \sum_{l=j+1}^m \int_{t_{l-1}}^{t_l} ds \frac{\partial A(t_i, s)}{\partial s} B(s, t_j) \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

のように書ける。 $m = [(i-j)/2]$ は $(i-j)/2$ を超えない最大の整数である。ここで近似、

$$\int_{t_1}^{t_2} ds \frac{\partial A(s)}{\partial s} B(s) \approx \{A(t_2) - A(t_1)\} \times \frac{1}{\delta} \int_{t_1}^{t_2} ds B(s) \quad (\text{B.6})$$

を用いる。この式は $\mathcal{O}(\delta^2)$ の精度で正しい [75]。これから、式 (B.5) は

$$I_{i,j}^{(1)} = A_{i,m} B_{m,j} - A_{i,j} B_{j,j} + \sum_{l=m+1}^i (B_{l,j} - B_{l-1,j}) dA_{i,l}^{(v)} - \sum_{l=j+1}^m (A_{i,l} - A_{i,l-1}) dB_{l,j}^{(h)} \quad (\text{B.7})$$

と書くことができる。ここで、

$$dA_{i,j}^{(h)} = \frac{1}{\delta} \int_{t_{i-1}}^{t_i} ds A(s, t_j), \quad dA_{i,j}^{(v)} = \frac{1}{\delta} \int_{t_{j-1}}^{t_j} ds A(t_i, s) \quad (\text{B.8})$$

は、それぞれ、格子点間を結ぶボンドの、縦方向と横方向の積分である (図 B.1 の、格子の細い線)。これらの積分をボンド積分と呼ぶことにしよう。同様な方法で、他の積分の近似式も求めることができる。このような離散化と近似を行うと、時刻 $t = t_i$ における量に対して、式 (B.2) は、

$$\mathbf{V}_i = \mathbf{M}_i \cdot \mathbf{F}_i(\mathbf{V}_i) + \mathbf{N}_i \quad (\text{B.9})$$

のような連立非線型方程式となる。ここで、 $\mathbf{V}_i = (C_{i,0}, \dots, C_{i,i}, Q_{i,0}, \dots, Q_{i,i})$ 、 $\mathbf{F}_i(\mathbf{V}_i) = (f'(C_{i,0}), \dots, f'(C_{i,i}), f''(C_{i,0}), \dots, f''(C_{i,i}))$ は、 $(2i+2)$ 次元ベクトルである。行列 \mathbf{M}_i とベクトル \mathbf{N}_i は、抵抗係数 $\mu(t_j) = \mu_j$ と過去 ($t_j < t_i$) における物理量 $(\mathbf{V}_j, \mathbf{F}_j)$ 、そ

してボンド積分 $\mathbf{W}_{i,j} = (dC_{i,j}^{(h)}, dC_{i,j}^{(v)}, dQ_{i,j}^{(h)}, dQ_{i,j}^{(v)}, df_{i,j}'^{(h)}, df_{i,j}'^{(v)}, df_{i,j}''^{(h)}, df_{i,j}''^{(v)})$ ($j < i$) の関数である。式 (B.9) は、以下の手続きを解が収束するまで反復することにより、解くことができる。

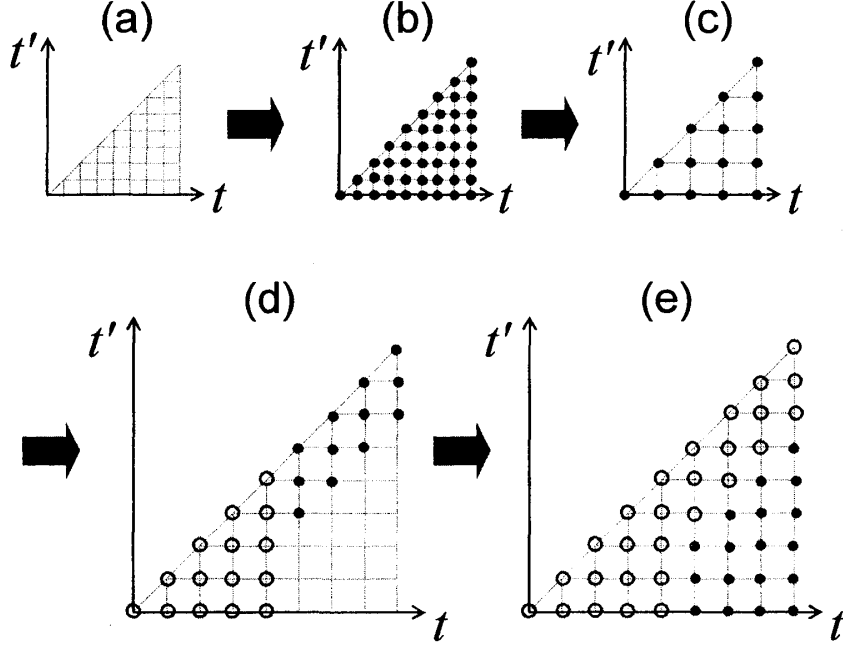


図 B.1: 本アルゴリズムの基本的な考え方のスケッチ。 $t > t'$ を満たす領域における格子点上の物理量を、短時間側から逐次計算する手順を描いた。塗りつぶされた点は、新しく計算される物理量を表す。白抜ききの点は、新しい点を計算するためのインプットとして動員される、既に計算が終了した物理量を表す。

- (1) まず、 $N_t \delta \ll 1$ となるように、グリッド幅 δ を十分小さく取っておく。 $t \leq N_t \delta / 2$ に対して、式 (B.2) を時間で級数展開することにより、厳密な \mathbf{V}_i 、 \mathbf{F}_i 、 $\mathbf{W}_{i,j}$ ($0 \leq j \leq i \leq N_t / 2$) のセットを用意しておく。これが初期値のセット、いわば第ゼロ世代の解である。以下に続く計算は、この既知のセットを「種」として使用する。(図 B.1(a) と (b))
- (2) $i = N_t / 2 + 1$ と、 i と値に近いが $j < i$ を満たすような j に対しては、前の世代で既に計算が済んでいる値をそのまま使用する。これは $(i - j) \delta \ll 1$ を満たすような短時間でダイナミクスは、エージングや外場の影響を受けにくいことが予想されるからである。より正確には、 $N_{\text{short}} \ll N_t / 2$ であるような整数 N_{short} を適当に定義しておき、 $i - N_{\text{short}} \leq j \leq i$ の範囲で、 $C_{i,j} = C_{i-1,j-1}$ 、 $dC_{i,j}^{(h)} = dC_{i-1,j-1}^{(h)}$ などの値を割り当てる。(図 B.1(d))
- (3) $i = N_t / 2 + 1$ と $0 \leq j < i - N_{\text{short}}$ に対しては、式 (B.9) をセルフコンシステントに、反復法で解く。反復法の手順は以下の通りである。まず、試験値として、 $\mathbf{V}_i = \mathbf{V}_{i-1}$

を選んだ上で、ボンド積分を

$$\begin{cases} dA_{i,j}^{(h)} = \frac{\delta}{12} (-A_{i-2,j} + 8A_{i-1,j} + 5A_{i,j}) \\ dA_{i,j}^{(v)} = \frac{\delta}{12} (-A_{i,j+2} + 8A_{i,j+1} + 5A_{i,j}) \end{cases} \quad (\text{B.10})$$

により計算する。式 (B.9) における反復法の各段階で、全てのボンド積分 $dA_{i,j}^{(h,v)}$ や、 \mathbf{M} 、 \mathbf{N} は式 (B.10) を用いて更新する。

(4) (2) と (3) の手続きを、 $i = N_t/2$ から $i = N_t$ まで続ける。(図 B.1(e))

(5) $0 \leq i \leq N_t$ の範囲で全ての解が得られたら、格子点を半分に間引きする。これをしないと、たちまちメモリ不足となる。間引きのルールは以下の通りである。 $\mathbf{V} = (C, Q)$ に対しては、

$$V_{2i,2j} \rightarrow V_{i,j} \quad (\text{B.11})$$

ボンド積分は、

$$\begin{cases} \frac{1}{2} (dA_{2i,2j}^{(h)} + dA_{2i-1,2j}^{(h)}) \rightarrow dA_{i,j}^{(h)} \\ \frac{1}{2} (dA_{2i,2j}^{(v)} + dA_{2i,2j-1}^{(v)}) \rightarrow dA_{i,j}^{(v)} \end{cases} \quad (\text{B.12})$$

時間は、

$$2\delta \rightarrow \delta \quad (\text{B.13})$$

である。(図 B.1(c))

(6) 以上、(2)–(5) の手続きを、望む時間に達するまで繰り返す。

計算に用いたパラメータは、例えば図 3.1(a) の計算では、 $t = 10^{16}$ までの積分を実行するために、グリッド数として 1 軸当り $N_t = 1024$ と $N_{\text{short}} = 32$ 、出発点となる初期のグリッド幅として $\delta = 10^{-10}$ であれば十分であった。この手法の利点は、精度さえ十分にとれば、比較的小さなメモリ容量で長時間に涉って、高速に積分ができる点である。

謝辞

本原稿の内容の多くは、山本量一氏 (京都大学)、G. Biroli 氏 (フランス・サクレー CEA 研究所)、J-P. Bourchaud 氏 (同)、J. Mattsson 氏 (スウェーデン・Chalmers 工科大学)、P. Mayer 氏 (アメリカ・コロンビア大学)、D. R. Reichman 氏 (同)、H. M. Wyss 氏 (アメリカ・ハーバード大学)、D. A. Weitz 氏 (同) との共同研究の成果である。また、川崎恭治氏 (九州大学名誉教授)、小貫明氏 (京都大学)、Kim Bongsoo 氏 (韓国・Changwon 大学)、早川尚男氏 (基礎物理学研究所)、吉森明氏 (九州大学)、斉藤真司氏 (分子科学研究所)、古沢浩氏 (高知工科大学)、金鋼氏 (同)、池田昌司氏 (京都大学)、西野貴博氏 (基礎物理学研究所) との議論、そして原稿についてのコメント・批判は大変有益であった。ここに各氏

に感謝する。この原稿を書く機会を下さった、基礎物理学研究所の早川尚男氏に感謝する。氏に原稿依頼を頂いたのは、3年も前のことである。その時は、本稿の第4章に関する記事を書くようにとのご依頼であったが、現在に至るまで責任を果たせなかったのは、ひとえに結果が出ていなかったからである。今も出ていない。しかし本誌の性格上、必ずしも完成した仕事でなくとも、読者に資する材料でありさえすれば、許されるのではないかと思ひなおし、なるべく赤裸々に、わかっていること、わかっていることを正直に書いた。ご批判やご意見をいただければ幸甚である。

参考文献

- [1] P. W. Anderson, *Science* **267**, 1609 (1995).
- [2] P. G. Debenedetti, "*Metastable liquids: Concepts and principles*", (Princeton Univ. Press, 1996).
- [3] E. Donth, "*The Glass transition: Relaxation dynamics in liquids and disordered materials*", (Springer-Verlag, 2001).
- [4] K. Binder and W. Kob, "*Glassy materials and disordered solids*", (World Scientific, 2005).
- [5] C. A. Angell, *J. Non-Cryst. Solids* **102**, 205 (1988); *ibid.* **131-133**, 13 (1991); *J. Phys. Chem. Solid* **49**, 863 (1988).
- [6] W. Kauzmann, *Chem. Rev.* **43**, 219 (1948).
- [7] W. Kob and H. C. Andersen, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1376 (1994); *Phys. Rev. E* **51**, 4626 (1995); *ibid* **52**, 4134 (1995).
- [8] T. Gleim, W. Kob, and K. Binder, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4404 (1998).
- [9] M. Nauroth and W. Kob, *Phys. Rev. E* **55**, 657 (1997).
- [10] 中山恒義, *日本物理学会誌* **58**, 512 (2003).
- [11] L. F. Cugliandolo, in "*Slow relaxations and nonequilibrium dynamics in condensed matter*", eds. J.-L. Barrat, M. Feigelman, and J. Kurchan (Springer-Verlag, 2003); L. F. Cugliandolo and J. Kurchan, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 173 (1993); G. Biroli, *J. Stat. Mech.*, P05014 (2005).
- [12] G. P. Johari and M. Goldstein, *J. Chem. Phys.* **53**, 2372 (1970).
- [13] A. J. Liu and S. R. Nagel, *Nature* **396**, 21 (1998).

- [14] B. Fabry et al., Phys. Rev. Lett. **87**, 148102 (2001); P. Bursac et al., Nature Mater. **4**, 557 (2005).
- [15] T. R. Kirkpatrick and D. Thirumalai, Phys. Rev. Lett. **58**, 2091 (1987); Phys. Rev. B **36**, 5388 (1987); T. R. Kirkpatrick and P. G. Wolynes, Phys. Rev. B **36**, 8552 (1987); T. R. Kirkpatrick and D. Thirumalai, Phys. Rev. A **37**, 4439 (1988).
- [16] T. R. Kirkpatrick, D. Thirumalai, and P. G. Wolynes, Phys. Rev. A **40**, 1045 (1989).
- [17] M. Mézard and G. Parisi, Phys. Rev. Lett. **82**, 747 (1999).
- [18] J.-P. Bouchaud and G. Biroli, Phys. Rev. B **72**, 064204 (2005).
- [19] M. A. Moore and J. Yeo, Phys. Rev. Lett. **96**, 095701 (2006).
- [20] G. Adam and J. H. Gibbs, J. Chem. Phys. **43**, 139 (1965).
- [21] M. Goldstein, J. Chem. Phys. **51**, 3728 (1969).
- [22] F. H. Stillinger and T. A. Weber, Phys. Rev. A **25**, 978 (1982).
- [23] P. G. Debenedetti and F. H. Stillinger, Nature **410**, 259 (2001).
- [24] A. Donev, F. H. Stillinger, and S. Torquato, Phys. Rev. Lett. **95**, 090604 (2005); *ibid.* **96**, 225502 (2006).
- [25] G. H. Fredrickson and H. C. Andersen, Phys. Rev. Lett. **53**, 1244 (1984).
- [26] F. Ritort and P. Sollich, Adv. Phys. **52**, 219 (2003); J. P. Garrahan and D. Chandler, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. **100**, 9710 (2003); C. Toninelli, G. Biroli, and D. S. Fisher, Phys. Rev. Lett. **92**, 185504 (2004); *ibid.* **96**, 035702 (2006) (see also *ibid.* **98**, 129601, 129602 (2007)); E. Bertin, J.-P. Bouchaud, and F. Lequeux, Phys. Rev. Lett. **95**, 015702 (2005).
- [27] M. T. Downton and M. P. Kennett, arXiv:0704.1497.
- [28] A. Widmer-Cooper and P. Harrowell, J. Phys.: Condens. Matter **17**, S4025 (2005); Phys. Rev. Lett. **96**, 185701 (2006); D. Coslovich and G. Pastore, Europhys. Lett. **75**, 784 (2006).
- [29] R. M. Ernst, S. R. Nagel, and G. S. Grest, Phys. Rev. B **43**, 8070 (1991); R. L. Leheny et al., J. Chem. Phys. **105**, 7783 (1996).

- [30] A. Tölle, H. Schober, J. Wuttke, and F. Fujara, *Phys. Rev. E* **56**, 809 (1997); *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2374 (1998).
- [31] E. R. Weeks, J. C. Crocker, A. C. Levitt, A. Schofield, and D. A. Weitz, *Science* **287**, 627 (2000).
- [32] M. D. Ediger, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **51**, 99 (2000); H. Sillescu, *J. Non-Cryst. Solids* **243**, 81 (1999); R. Richert, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, R703 (2002).
- [33] M. M. Hurley and P. Harrowell, *Phys. Rev. E* **52**, 1694 (1995).
- [34] T. Muranaka and Y. Hiwatari, *Phys. Rev. E* **51**, R2735 (1995); *J. Phys. Soc. Jpn* **67**, 1982 (1998); *J. Non-Cryst. Solids* **235-237**, 19 (1998).
- [35] W. Kob, C. Donati, S. J. Plimpton, P. H. Poole, and S. C. Glotzer, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2827 (1997).
- [36] R. Yamamoto and A. Onuki, *Phys. Rev. E* **58**, 3515 (1998).
- [37] C. Donati et al., *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2338 (1998).
- [38] 山本量一, 小貫明, *日本物理学会誌* **60**, 603 (2005).
- [39] M. Merolle, J. P. Garrahan, and D. Chandler, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **102**, 10837 (2005); J. P. Garrahan et al., *Phys. Rev. Lett.* **98**, 195702 (2007).
- [40] M. H. Cohen and D. Turnbull, *J. Chem. Phys.* **31**, 1164 (1959).
- [41] T. R. Kirkpatrick and P. G. Wolynes, *Phys. Rev. A* **35**, 3072 (1987).
- [42] T. Odagaki and Y. Hiwatari, *Phys. Rev. A* **41**, 929 (1990).
- [43] C. Monthus and J.-P. Bouchaud, *J. Phys. A* **29**, 3847 (1996).
- [44] H. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **111**, 3163 (1999).
- [45] S. A. Kivelson, X. Zhao, D. Kivelson, T. M. Fischer, and C. M. Knobler, *J. Chem. Phys.* **101**, 2391 (1994); D. Kivelson, S. A. Kivelson, X. Zhao, Z. Nussinov, and G. Tarjus, *Physica A* **219**, 27 (1995).
- [46] X. Y. Xia and P. G. Wolynes, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **97**, 2990 (2000); V. Lubchenko and P. G. Wolynes, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **58**, 235 (2007).
- [47] M. Iwata and S. Sasa, *J. Stat. Mech.*, L10003 (2006); *Europhys. Lett.* **77**, 50008 (2007).

- [48] U. Bengtzelius, W. Götze, and A. Sjölander, J. Phys. C **17**, 5915 (1984).
- [49] W. Götze, in "*Liquids, freezing and glass transition*", eds. J. P. Hansen, D. Levesque, and J. Zinn-Justin, (Elsevier, 1989); W. Götze and L. Sjögren, Rep. Prog. Phys. **55**, 241 (1992).
- [50] 川崎恭治, 物性研究 **67**, 739 (1997).
- [51] T. Castellani and A. Cavagna, J. Stat. Mech., P05012 (2005).
- [52] J. P. Hansen and I. R. McDonald, "*Theory of simple liquids*", (Academic Press, 1986).
- [53] 川崎恭治, 固体物理 2月号, 153 (1996).
- [54] 川崎恭治, "非平衡と相転移-メソスケールの統計物理学-", (朝倉書店, 2000).
- [55] W. D. McComb, "*Renormalization methods: A guide for beginners*", (Oxford Univ. Press, 2004).
- [56] P. Résibois and M. de Leener, "*Classical kinetic theory of fluids*", (Wiley, New York, 1977).
- [57] B. J. Alder and T. E. Wainwright, Phys. Rev. A **1**, 18 (1970).
- [58] L. Sjögren and A. Sjölander, Ann. Phys. **110**, 122 (1978); L. Sjögren, *ibid*, **110**, 156 (1978); *ibid*, **110**, 173 (1978); L. Sjögren and A. Sjölander, *ibid*, **110**, 421 (1978); L. Sjögren, Phys. Rev. A **22**, 2866 (1980); *ibid*, **22**, 2883 (1980); J. Phys. C **13**, 705 (1980).
- [59] L. Sjögren and A. Sjölander, J. Phys. C **12**, 4369 (1979).
- [60] D. A. McQuarrie, "*Statistical mechanics*", (Univers Sci. Books, 1973).
- [61] K. Miyazaki, G. Srinivas, and B. Bagchi, J. Chem. Phys. **114**, 6276 (2001).
- [62] G. F. Mazenko and S. Yip, in "*Modern theoretical chemistry*", eds. B. J. Berne, **6**, p-181 (Plenum Press, 1977).
- [63] U. Balucani and M. Zoppi, "*Dynamics of the liquid state*", (Oxford Univ. Press, 1994).
- [64] R. Zwanzig, "*Nonequilibrium statistical mechanics*", (Oxford Univ. Press, 2001).
- [65] D. R. Reichman and P. Charbonneau, J. Stat. Mech., P05013 (2005).

- [66] F. Sciortino and W. Kob, Phys. Rev. Lett. **86**, 648 (2001).
- [67] J.-P. Bouchaud, L. Cugliandolo, J. Kurchan, and M. Mézard, Physica A **226**, 243 (1996).
- [68] D. S. Dean, J. Phys. A **29**, L613 (1996).
- [69] N. G. van Kampen, "Stochastic processes in physics and chemistry", (North-Holland, 1981).
- [70] T. R. Kirkpatrick, Phys. Rev. A **32**, 3130 (1985).
- [71] R. Kubo, M. Toda, and N. Hashitsume, "Statistical physics II: Nonequilibrium statistical mechanics", (Springer-Verlag, 1992).
- [72] K. Kawasaki, Physica A **208**, 35 (1994); J. Stat. Phys. **123**, 711 (2006).
- [73] A. Yoshimori, Phys. Rev. E **71**, 031203 (2005); A. J. Archer and M. Rauscher, J. Phys. A **37**, 9325 (2004).
- [74] W. Götze, J. Phys.: Condens. Matter **11**, A1 (1999).
- [75] M. Fuchs, W. Götze, I. Hofacker, and A. Latz, J. Phys.: Condens. Matter **3**, 5047 (1991).
- [76] W. van Megen and S. M. Underwood, Phys. Rev. Lett. **70**, 2766 (1993); Phys. Rev. E **49**, 4206 (1994); W. van Megen, T. C. Mortensen, and S. R. Williams, *ibid.* **58**, 6073 (1998); P. N. Pusey and W. van Megen, Phys. Rev. Lett. **59**, 2083 (1987); N. B. Simeonova and W. K. Kegel, *ibid.* **93**, 035701 (2004).
- [77] T. Franosch, M. Fuchs, W. Götze, M. R. Mayr, and A. P. Singh, Phys. Rev. E **55**, 7153 (1997).
- [78] Y. Yang and K. A. Nelson, J. Chem. Phys. **104**, 5429 (1996).
- [79] T. Gleim and W. Kob, Eur. Phys. J. B **13**, 83 (2000).
- [80] A. Meyer, J. Wuttke, W. Petry, O. G. Randl, and H. Schober, Phys. Rev. Lett. **80**, 4454 (1998); J. Wuttke et al., Phys. Rev. E **61**, 2730 (2000); A. Meyer, Phys. Rev. B **66**, 134205 (2002).
- [81] F. Sciortino, P. Gallo, P. Tartaglia, and S. H. Chen, Phys. Rev. E **54**, 6331 (1996); J. Horbach and W. Kob, *ibid.* **64**, 041503 (2001).

- [82] G. Foffi, W. Götze, F. Sciortino, P. Tartaglia, and T. Voigtmann, *Phys. Rev. E* **69**, 011505 (2004).
- [83] M. Fuchs, *J. Non-Cryst. Solids* **172-174**, 241 (1994).
- [84] E. Flenner and G. Szamel, *Phys. Rev. E* **72**, 031508 (2005).
- [85] S. Sastry, *Nature* **409**, 164 (2001).
- [86] Z. Cheng, J. Zhu, P. M. Chaikin, P. See-Eng, and W. B. Russel, *Phys. Rev. E* **65**, 041405 (2002).
- [87] W. Kob, M. Nauroth, and F. Sciortino, *J. Non-Cryst. Solids* **307-310**, 181 (2002).
- [88] J. J. Binney, N. J. Dowrick, A. J. Fisher, and M. E. J. Newman, *"The theory of critical phenomena - An introduction to the renormalization group"*, (Oxford Univ. Press, 1992).
- [89] G. Biroli, J.-P. Bouchaud, K. Miyazaki, and D. R. Reichman, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 195701 (2006).
- [90] F. Fujara, B. Geil, H. Sillescu, and G. Fleischer, *Z. Phys. B* **88**, 195 (1992);
I. Chang and H. Sillescu, *J. Phys. Chem.* **101**, 8794 (1997).
- [91] S. Bhattacharyya and B. Bagchi, *J. Chem. Phys.* **106**, 1757 (1997).
- [92] S. F. Edwards and T. Vilgis, *Phys. Scr.* **T13**, 7 (1986).
- [93] M. Doi and S. F. Edwards, *"The theory of polymer dynamics"*, (Oxford Univ. Press, 1986).
- [94] W. van Ketel, C. Das, and D. Frenkel, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 135703 (2005).
- [95] T. E. Harris, *J. Appl. Prob.* **2**, 323 (1965); D. G. Levitt, *Phys. Rev. A* **8**, 3050 (1973); S. Alexander and P. Pincus, *Phys. Rev. B* **18**, 2011 (1978); Q. H. Wei, C. Bechinger, and P. Leiderer, *Science* **287**, 625 (2000); C. Lutz, M. Kollmann, and C. Bechinger, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 026001 (2004); B. Lin, M. Meron, B. Cui, S. A. Rice, and H. Diamant, *ibid.* **94**, 216001 (2005); A. Taloni and F. Marchesoni, *ibid.* **96**, 020601 (2006);
- [96] H. van Beijeren, K. W. Kehr, and R. Kutner, *Phys. Rev. B* **28**, 5711 (1983).
- [97] 笹本智弘, *物性研究* **79**, 881 (2003).

- [98] G. Szamel, Phys. Rev. Lett. **70**, 3744 (1993); G. Szamel and K. S. Schweizer, J. Chem. Phys. **100**, 3127 (1994).
- [99] R. Schilling and G. Szamel, Europhys. Lett. **61**, 207 (2003).
- [100] C. Dasgupta, A. V. Indrani, S. Ramaswamy, and M. K. Phani, Europhys. Lett. **15**, 307 (1991).
- [101] C. Bennemann, C. Donati, J. Baschnagle, and S. C. Glotzer, Nature **399**, 246 (1999); C. Donati, S. C. Glotzer, and P. H. Poole, Phys. Rev. Lett. **82**, 5064 (1999); S. C. Glotzer, V. N. Novikov, and T. B. Schroder, J. Chem. Phys. **112**, 509 (2000); C. Donati, S. Franz, S. C. Glotzer, and G. Parisi, J. Non-Cryst. Solids **307-310**, 215 (2002).
- [102] N. Lačević, F. W. Starr, T. B. Schröder, and S. C. Glotzer, J. Chem. Phys. **119**, 7372 (2003).
- [103] O. Dauchot, G. Marty, and G. Biroli, Phys. Rev. Lett. **95**, 265701 (2005).
- [104] L. Berthier et al., Science **310**, 1797 (2005).
- [105] S. Franz and G. Parisi, J. Phys.: Condens. Matter **12**, 6335 (2000).
- [106] B. Kim and A. Latz, Europhys. Lett. **53**, 660 (2001).
- [107] G. Biroli and J.-P. Bouchaud, Europhys. Lett. **67**, 21 (2004).
- [108] L. Berthier et al., J. Chem. Phys. **126**, 184503 (2007); *ibid.* **126**, 184504 (2007).
- [109] C. Toninelli, M. Wyart, L. Berthier, G. Biroli, and J.-P. Bouchaud, Phys. Rev. E **71**, 041505 (2005).
- [110] G. Biroli and J.-P. Bouchaud, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 205101 (2007).
- [111] J. S. Langer, Phys. Rev. Lett. **97**, 115704 (2006).
- [112] G. A. Appignanesi, J. A. R. Fris, R. A. Montani, and K. W., Phys. Rev. Lett. **96**, 057801 (2006).
- [113] S. Whitelam, L. Berthier, and J. P. Garrahan, Phys. Rev. Lett. **92**, 185705 (2004); L. G. Maibaum, PhD thesis, (Univ. California, Berkeley, 2005).
- [114] J. H. Simmons, R. K. Mohr, and C. J. Montrose, J. Appl. Phys. **53**, 4075 (1982); Y. Yue and R. Brückner, J. Non-Cryst. Solids **180**, 66 (1994); M. D. Demetriou et al., Phys. Rev. Lett. **97**, 065502 (2006).

- [115] T. Naitoh and S. Oono, *Physics Letters A* **57**, 448 (1976); T. R. Kirkpatrick, *J. Non-Cryst. Solids* **75**, 437 (1985).
- [116] G. Biroli, *Nature Phys.* **3**, 222 (2007).
- [117] V. Trappe, V. Prasad, L. Cipelletti, P. N. Segre, and D. A. Weitz, *Nature* **411**, 772 (2001).
- [118] H. M. Wyss, K. Miyazaki, J. Mattson, Z. Hu, D. R. Reichman, and D. A. Weitz, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 238303 (2007).
- [119] E. D. Zanotto, *Am. J. Phys.* **66**, 392 (1998); E. D. Zanotto and P. K. Gupta, *ibid.*, **67**, 260 (1999).
- [120] A. Latz, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 6353 (2000); *J. Stat. Phys.* **109**, 607 (2002).
- [121] J.-L. Barrat and W. Kob, *Europhys. Lett.* **46**, 637 (1999); W. Kob, J.-L. Barrat, F. Sciortino, and P. Tartaglia, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 6385 (2000); W. Kob and J.-L. Barrat, *Eur. Phys. J. B* **13**, 319 (2000).
- [122] K. Miyazaki and D. R. Reichman, *Phys. Rev. E* **66**, 050501(R) (2002); K. Miyazaki, D. R. Reichman, and R. Yamamoto, *ibid.* **70**, 011501 (2004).
- [123] L. Berthier and J.-L. Barrat, *J. Chem. Phys.* **116**, 6228 (2002).
- [124] F. Varnik and O. Henrich, *Phys. Rev. E* **73**, 174209 (2006); F. Varnik, *J. Chem. Phys.* **125**, 164514 (2006).
- [125] K. Miyazaki, H. M. Wyss, D. A. Weitz, and D. R. Reichman, *Europhys. Lett.* **75**, 915 (2006).
- [126] M. Fuchs and M. E. Cates, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 248304 (2002); *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, S401 (2003); *Faraday Discuss.* **123**, 267 (2003). M. Fuchs and M. Ballauff, *J. Phys. Phys.* **122**, 094707 (2005); *Colloids and Surfaces A* **270-271**, 232 (2005).
- [127] M. Fuchs and M. E. Cates, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, S1681 (2005).
- [128] J. M. Brader, T. Voigtmann, M. E. Cates, and M. Fuchs, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 058301 (2007).
- [129] C. Bower, C. Gallegos, M. R. Mackley, and J. M. Madiedo, *Rheol. Acta* **38**, 145 (1999).

- [130] K. Hyun, S. H. Kim, K. H. Ahn, and S. J. Lee, J. Non-Cryst. Solids **107**, 51 (2002).
- [131] C. Daniel, I. W. Hamley, M. Wilhelm, and W. Mingvanish, Rheol. Acta **40**, 39 (2001).
- [132] R. Besseling, E. R. Weeks, A. B. Schofield, and W. C. K. Poon, cond-mat/0605247.
- [133] L. Cipelletti and L. Ramos, J. Phys.: Condens. Matter **17**, R253 (2005).
- [134] K. N. Pham et al., Europhys. Lett. **75**, 624 (2006).
- [135] S. Kämmerer, W. Kob, and R. Schilling, Phys. Rev. E **56**, 5450 (1997); R. Schilling and T. Scheidsteger, *ibid.* **56**, 2932 (1997); M. Letz, R. Schilling, and A. Latz, *ibid.* **62**, 5173 (2000).
- [136] S. H. Chong, W. Götze, and A. P. Singh, Phys. Rev. E **63**, 11206 (2000); S. H. Chong, W. Götze, and M. R. Mayr, *ibid.* **64**, 11503 (2001).
- [137] S.-H. Chong and M. Fuchs, Phys. Rev. Lett. **88**, 185702 (2002).
- [138] J. D. Weeks, D. Chandler, and H. C. Andersen, J. Chem. Phys. **54**, 5237 (1971).
- [139] F. Sciortino, Nature Materials **1**, 145 (2002).
- [140] L. Fabbian, W. Götze, F. Sciortino, P. Tartaglia, and F. Thiery, Phys. Rev. E **59**, R1347 (1999); *ibid.* **60**, 2430 (2000); K. Dawson et al., *ibid.* **63**, 011401 (2000).
- [141] W. Götze and M. Sperl, Phys. Rev. E **66**, 011405 (2002).
- [142] K. N. Pham et al., Science **296**, 104 (2002); S.-H. Chen, W.-R. Chen, and F. Mallamace, *ibid.* **300**, 619 (2003).
- [143] S. Asakura and F. Oosawa, J. Chem. Phys. **22**, 1255 (1954); J. Poly. Sci. **33**, 183 (1958).
- [144] T. Biben and J.-P. Hansen, Phys. Rev. Lett. **66**, 2215 (1991).
- [145] M. Dijkstra, R. van Roij, and R. Evans, Phys. Rev. E **59**, 5744 (1999).
- [146] E. Zaccarelli et al., Phys. Rev. E **66**, 041402 (2002); F. Sciortino, P. Tartaglia, and E. Zaccarelli, Phys. Rev. Lett. **91**, 268301 (2003); A. M. Puertas, M. Fuchs, and M. E. Cates, Phys. Rev. E **67**, 031406 (2003); E. Zaccarelli, J. Phys.: Condens. Matter (in press); arXiv:0705.3418.

- [147] D. スタウファー, A. アハロニー (著), 小田垣 孝. (訳). "パーコレーションの基本原
理", (吉岡書店, 2001).
- [148] V. J. Anderson and H. N. W. Lekkerkerker, *Nature* **416**, 811 (2002).
- [149] G. Foffi et al., *Phys. Rev. E* **65**, 031407 (2002); A. Stradner et al., *Nature* **432**,
492 (2004).
- [150] M. E. Cates, M. Fuchs, K. Kroy, W. C. K. Poon, and A. M. Puertas, *J. Phys.:
Condens. Matter* **16**, S4861 (2004).
- [151] N. A. M. Verhaegh, D. Asnaghi, H. N. W. Lekkerkerker, M. Giglio, and L. Cipel-
letti, *Physica A* **242**, 104 (1997).
- [152] S. Manley et al., *Phys. Rev. Lett.* **95**, 238302 (2005).
- [153] Y.-S. Cho et al., *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 15968 (2005); A. van Blaaderen, *Nature*
439, 545 (2006).
- [154] E. Zaccarelli et al., *Phys. Rev. Lett.* **94**, 218301 (2005); *J. Chem. Phys.* **124**,
124908 (2006).
- [155] E. Del Gado, A. Fierro, L. de Arcangelis, and A. Coniglio, *Europhys. Lett.* **63**, 1
(2003); *Phys. Rev. E* **69**, 051103 (2004); E. Del Gado and W. Kob, *Phys. Rev.
Lett.* **98**, 028303 (2007).
- [156] A. J. Moreno and J. Colmenero, *J. Chem. Phys.* **124**, 184906 (2006); *Phys. Rev.
E* **74**, 021409 (2006).
- [157] T. Abete, A. de Candia, E. Del Gado, A. Fierro, and A. Coniglio, *Phys. Rev. Lett.*
98, 088301 (2007).
- [158] E. Leutheusser, *Phys. Rev. A* **29**, 2765 (1984).
- [159] A. Imhof and J. K. G. Dhont, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1662 (1995); *Phys. Rev. E* **52**,
6344 (1995); *Colloids and Surfaces A* **122**, 53 (1997).
- [160] T. Voigtmann, PhD thesis, (Technischen Universität München, 2002); W. Götze
and T. Voigtmann, *Phys. Rev. E* **67**, 021502 (2003); G. Foffi, W. Götze,
F. Sciortino, P. Tartaglia, and T. Voigtmann, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 085701 (2003).
- [161] J. Bosse and J. S. Thakur, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 998 (1987); J. S. Thakur and
J. Bosse, *Phys. Rev. A* **43**, 4378 (1991); *ibid.*, **43**, 4388 (1991); J. Bosse and
Y. Kaneko, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4023 (1995).

- [162] J. L. Lebowitz, Phys. Rev. A **133**, 895 (1964); J. L. Lebowitz and J. S. Rowlinson, J. Chem. Phys. **41**, 133 (1964).
- [163] W. C. K. Poon et al., J. Phys. II France **3**, 1075 (1993); A. D. Dinsmore, A. G. Yodh, and D. J. Pine, Phys. Rev. E **52**, 4045 (1995).
- [164] A. J. Moreno and J. Colmenero, J. Chem. Phys. **125**, 164507 (2006); N. Kikuchi and J. Horbach, cond-mat/0609100.
- [165] E. Zaccarelli et al., Phys. Rev. Lett. **92**, 225703 (2004).
- [166] H. van Beijeren and J. R. Dorfman, Phys. Rev. A **19**, 416 (1979).
- [167] J. R. Mehafeey and R. I. Cukier, Phys. Rev. Lett. **38**, 1039 (1977).
- [168] P. Gallo, M. Rovere, and E. Spohr, J. Chem. Phys. **113**, 11324 (2000); P. Gallo, R. Pellarin, and M. Rovere, Europhys. Lett. **57**, 212 (2002); Phys. Rev. E **67**, 041202 (2003); *ibid*, **68**, 061209 (2003).
- [169] K. Kim, Europhys. Lett. **61**, 790 (2003).
- [170] H. van Beijeren, Rev. Mod. Phys. **54**, 195 (1982).
- [171] W. Götze, E. Leutheusser, and S. Yip, Phys. Rev. A **23**, 2634 (1981); *ibid*, **24**, 1008 (1981); *ibid*, **25**, 533 (1982); E. Leutheusser, *ibid*, **28**, 1762 (1983).
- [172] V. Krakoviack, Phys. Rev. Lett. **94**, 065703 (2005); J. Phys.: Condens. Matter **17**, S3565 (2005); Phys. Rev. E **75**, 031503 (2007).
- [173] C. Z. W. Liu and I. Oppenheim, Physica A **235**, 369 (1997); R. van Zon and J. Schofield, Phys. Rev. E **65**, 011106 (2002); *ibid*, **65**, 011107 (2002); E. H. Feng and H. C. Andersen, J. Chem. Phys. **121**, 3582 (2004); *ibid*, **121**, 3598 (2004).
- [174] G. Szamel, Phys. Rev. Lett. **90**, 228301 (2003).
- [175] J. Wu and J. Cao, Phys. Rev. Lett. **95**, 078301 (2005).
- [176] P. Mayer, K. Miyazaki, and D. R. Reichman, Phys. Rev. Lett. **97**, 095702 (2006).
- [177] J. D. Bernal, Proc. Roy. Soc. Lond. A **280**, 299 (1964).
- [178] Nature **239**, 488 (1972).
- [179] S. Torquato, T. M. Truskett, and P. G. Debenedetti, Phys. Rev. Lett. **84**, 2064 (2000); S. Torquato and F. H. Stillinger, J. Phys. Chem. B **106**, 8354 (2002).

- [180] C. S. O'Hern, L. E. Silbert, A. J. Liu, and S. R. Nagel, Phys. Rev. E **68**, 011306 (2003).
- [181] S. P. Das and G. F. Mazenko, Phys. Rev. A **34**, 2265 (1986); R. Schmitz, J. W. Dufty, and P. De, Phys. Rev. Lett. **71**, 2066 (1993).
- [182] K. Miyazaki and D. R. Reichman, J. Phys. A **38**, L343 (2005).
- [183] A. Andreanov, G. Biroli, and A. Lefèvre, J. Stat. Mech., P07008 (2006).
- [184] B. Kim and K. Kawasaki, J. Phys. A **40**, F33 (2007).
- [185] P. C. Martin, E. D. Siggia, and H. A. Rose, Phys. Rev. A **8**, 423 (1973).
- [186] U. Dekker and F. Haake, Phys. Rev. A **11**, 2043 (1975).
- [187] R. Phythian, J. Phys. A **10**, 777 (1977).
- [188] G. E. Crooks and D. Chandler, Phys. Rev. E **56**, 4217 (1997); G. Hummer, S. Garde, A. E. García, A. Pohorille, and L. R. Pratt, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. **93**, 8951 (1996).
- [189] G. Nägele, Phys. Rep. **272**, 215 (1996); K. Kawasaki, J. Stat. Phys. **87**, 981 (1997).
- [190] W. Hess and R. Klein, Physica A **94**, 71 (1978); *ibid*, **99**, 463 (1979); *ibid*, **105**, 552 (1981).